

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 51.

## 1. Ueber die Emission der Gase; von F. Paschen.

(Hierzu Taf. I Fig. 1—10.)

Der vorliegende Aufsatz schliesst sich an die Abhandlung<sup>1)</sup> „Ueber die Emission erhitzter Gase“ an. In dieser Abhandlung habe ich gezeigt, dass Kohlensäure und Wasserdampf durch einfache Erhitzung zur Emission gelangen. Das Spectrum war ein discontinuirliches und insofern für diese Gase charakteristisches, als es auftritt, wenn diese Gase auf Temperaturen zwischen 100° und 1500° C. erhitzt werden. Es zeigte sich weiter eine eigenthümliche Verschiebung der Intensitätsverhältnisse innerhalb der Emissionsstellen mit veränderlicher Temperatur.

**Zweck der neuen Versuche.**

Weiterer Aufschluss über die Eigenschaften der betreffenden Spectren, sowie besonders über die bezeichnete Verschiebung der Intensitätsverhältnisse war zu erwarten, wenn niedrigere Temperaturen in den Untersuchungsbereich gezogen wurden.

Da die Emission der Gase bei niederen Temperaturen zu geringe Intensität besitzt, habe ich die Absorption derselben untersucht, aus der man dann nach dem Kirchhoff'schen Satze Rückschlüsse auf die Emission machen kann. Zwischen den hohen und tiefen Temperaturen liegt weiter ein Temperaturbereich von einigen 100 Graden, innerhalb dessen es mir durch geeignete Vorrichtungen einfacher Art möglich war,

1) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. In dieser Abhandlung sind folgende Druckfehler stehen geblieben: p. 417 Z. v. o. lies: „je 26 1“ statt „je 26 von 1“; p. 428 Z. 11 v. u. lies „Verbreiterung“ statt „Verschiebung“; p. 417 Z. 9 v. u. lies: „Nickelinstangen“ statt „Nickelstangen“; p. 479 Z. 14 v. o. lies: „Durchmesser“ statt „Drrchmesser“ p. 420 Z. 5 v. o. lies: „Gas“ statt „Glas“.

beides zu untersuchen: nämlich die Emission und Absorption einer und derselben Gasmasse, welche beidemale denselben Zustand (Druck und Temperatur) besass. Die betreffenden Banden ergaben sich also hier je nach der Versuchsanordnung als warme (helle), oder kalte (umgekehrte oder dunkle). An diese Messungen knüpfen sich dann einige Erörterungen über das Kirchhoff'sche Gesetz und seine Folgerungen.

#### Aeltere Versuche.

Ich will nicht unterlassen, besonders darauf hinzuweisen, dass drei der von mir im Folgenden gezeichneten Absorptionsspectren nicht neu sind. Das Absorptionsspectrum gasförmiger Kohlensäure ist von Ångström<sup>1)</sup> dargestellt. Diese Darstellung zeichnet sich noch dadurch vor der meinigen aus, dass sie sich auf eine genau bekannte Gasschicht bezieht und daher den Absorptionscoefficienten ergibt, während die absorbirende Gasschicht bei meinen Versuchen bez. ihrer Dicke nur angenähert gemessen werden konnte. Allein dieser Vorzug ist ein scheinbarer, und, dass ich mein Spectrum hier wiedergebe, hat folgende Gründe: die Absorptionsstellen ergaben sich bei meiner Versuchsanordnung ausserordentlich viel tiefer und daher schärfer, wenn die absorbirende Gasschicht nur halb so dick, als bei Ångström war. Aus der Darstellung und Discussion meiner Spectren wird sich ergeben, dass hierfür zwei verschiedene Gründe vorhanden waren. Erstens war mein Spectrum reiner. Ångström hatte Steinsalzlinsen und Prisma. Ich wandte Hohlspiegel und ein Flussspathprisma statt deren an. Infolge einer Unreinheit des Spectrums erscheint eine Absorptionslinie nicht dunkel genug. Der Absorptionscoefficient für diese Stelle ergibt sich zu klein. Zweitens involvirte die Methode der Ångström'schen Versuche einen Fehler im Sinne der Verkleinerung der Absorption, der gerade bei  $\text{CO}_2$  zur Geltung kam. Nach meinen Versuchen muss der Ångström'sche Werth der Absorption der  $\text{CO}_2$  mindestens verdoppelt werden.

Das zweite Spectrum, welches bereits dargestellt ist, ist das Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers, welches

Ångström, Öfvers. af Vetensk.-Ak. Förh. 9. p. 9. 1889; Physik. Rev. 1. p. 597. 1892; Wied. Ann. 39. p. 267. 1890.



Julius<sup>1)</sup> gezeichnet hat. Allein die Curve von Julius ist infolge seiner Versuchsanordnung so wenig prägnant in Bezug auf die interessirenden Punkte, dass Julius selbst keine überzeugenden Schlüsse daran knüpfen konnte. Aus meiner Curve geht das Wissenswerthe ohne weiteres hervor.

Ferner habe ich auch das Spectrum der Knallgasflamme noch einmal aufgenommen und gebe es hier wieder, weil meine Curve schärfer als die Julius'sche wurde.

Nicht der letzte Grund, dass diese drei Spectren hier so ausführlich von mir noch einmal behandelt werden müssen, ist der, dass ich nur auf diese Weise über einheitliches Beobachtungsmaterial verfügen konnte.

#### Apparate.

Bezüglich des *Spectralapparates* und des *Bolometers* verweise ich auf meinen citirten Aufsatz. Da mir bei den vorliegenden Versuchen meistens eine grössere Intensität der Strahlungen zur Verfügung stand, konnte die Genauigkeit der bolometrischen Messungen noch gesteigert werden.

Um die Umkehrung der Banden mit dem Bolometer verfolgen zu können, war es nöthig, 1. ein continuirliches Spectrum, 2. die Gasschicht zwischen der Energiequelle und dem Spalt von möglichst grosser Constanz herzustellen. Da ich von vornherein nur die Absicht hatte, die betreffenden Spectren qualitativ zu untersuchen, d. h. die Existenz, die ungefähre Stärke und die Lage der Discontinuitäten nachzuweisen, da ferner das Gas auf höhere Temperaturen erhitzt werden sollte, und da drittens Wasserdampf untersucht werden sollte, so musste ich von der Benutzung geschlossener Gasbehälter im allgemeinen Abstand nehmen. Die Gasreservoirs bestanden in 4 bis 5 cm dicken, runden Metallröhren *R* von verschiedener Länge (Taf. I, Fig. 1). Vor dem Spalt war solch Rohr mit dünnem Kupferblech geschlossen, in dem sich ein 3 bis 4 mm breiter, 3 cm langer Spalt *s* befand. Hinten, der Energiequelle zugewandt, befand sich ein ebensolcher Verschluss aus dünnstem Kupferblech (Schablonenblech) mit breiterem Spalt *S*.

1) W. H. Julius, Licht- und Wärmestrahlung verbr. Gase. Berlin, Leonh. Simion. 1890. Verh. der Koningk.-Akad. van Wetens. te Amsterdam. (1) 1. p. 1. 1892. Zeitschr. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbl. 1893. p. 232.

Diese Spalte  $S$  und  $s$  waren so bemessen, dass keine Strahlung, welche an den Innenflächen des Rohres reflectirt war, zum Bolometer gelangen konnte, sondern nur solche Strahlung, welche allein die Gasschicht im Rohr durchsetzt hatte. Damit waren Störungen einer „Vaporhäsion“ etc. ausgeschlossen. Mitten auf der Röhre befand sich eine dünne, eingeschraubte Metallröhre  $r$ . Diese diente dazu, das zu untersuchende Gas in langsamem, aber stetigem Strome durch die Röhre zu leiten. Es lässt sich so eine strömende Gasschicht von allerdings nicht genau bekannten, aber sehr constanten Dimensionen herstellen.

Als *Energiequelle* diente je nach Bedarf ein berusstes oder nicht berusstes Platinblech, welches durch einen constanten electrischen Strom auf eine passende Temperatur erhitzt wurde, oder eine kleine Glühlampe, oder drittens die Strahlung eines berussten oder nicht berussten Eisenblechcylinders, den man statt eines Glascylinders auf einen Argandbrenner setzte. Dieser Eisenblechcylinder nahm bei mittlerer Flammenhöhe in seinen mittleren Theilen eine Temperatur von ca.  $500^{\circ}$  C. an und lieferte ein zwar nicht völlig constantes, aber für die meisten meiner Zwecke doch brauchbares Energiespectrum, welches wegen der Breite des Cylinders viel intensiver war, als das des schmalen berussten Platinstreifs von  $500^{\circ}$ , wenn diese Energiequellen wegen der Absorptionsröhren weiter vom Spalt entfernt standen. Für die meisten Versuche, welche Constanz erforderten, diente das electrisch erhitzte Platinblech, oder noch besser die Glühlampe. Die Accumulatorenatterie erwies sich hierzu wieder sehr werthvoll. Das berusste Platinblech von  $400$  bis  $500^{\circ}$  C. gab eine nicht zu schnell ansteigende Energiecurve, welche für die Untersuchung grösserer Wellen als  $2\ \mu$  geeignet war. Nur die langen Wellen, wo die hauptsächlichsten Banden von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  liegen, zog ich in den Bereich meiner Messungen.

#### Das continuirliche Spectrum.

Zunächst zeigte sich die bisher nicht beachtete Thatsache, dass es auch mit einem Prisma<sup>1)</sup> unmöglich ist, von einem

1) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. 48. p. 272. 1893.

heissen festen Körper eine continuirliche Energiecurve zu erhalten, wenn man nicht die Luftschichten, welche die Strahlung vor und in dem Spectralapparate durchsetzt, sorgfältig von Kohlensäure und Wasserdampf säubert. Diese Luftschicht hatte in meinem Apparate vom Spalt bis zum Bolometerstreif eine Dicke von etwa 75 cm. Ich habe *nie* ein Energiespectrum erhalten, in welchem nicht die Kohlensäureabsorption und die Hauptwasserdampfabsorptionen durch entsprechende Minima vertreten gewesen wären. Fig. 2, Curve 1 gibt so z. B. das Spectrum des berussten Platinstreifs, der 450° heiss war, und dessen Strahlung insgesamt ca. 83 cm Zimmerluft durchsetzte. Der Vergleich mit den sofort zu besprechenden Spectren beweist das Gesagte. Die Tiefe der Minima war nicht immer die gleiche, sondern schwankte mit dem  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte der Zimmerluft. Die Absorption für die Wellenlänge des  $\text{CO}_2$ -Minimum bei 29° 28' hatte z. B. Werthe zwischen 25 und 32 Proc.; die Absorption für die Wellenlänge des  $\text{H}_2\text{O}$ -Minimums bei 30° 31' solche zwischen 10 und 20 Proc., diejenige der langen Wellen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Minima schwankte zwischen 20 und 30 Proc.

Ich weiss nicht, warum die Hrn. Langley<sup>1)</sup>, Julius, Rubens u. a., welche vor mir solche Energiespectren durchgemessen haben, davon gar nichts fanden. Mein Beobachtungsraum war ein grösserer, sehr hoher Hörsaal, in dem nur eine Scalenbeleuchtung aus Gasflammen brannte. Ich glaube nicht, dass die Beobachtungsräume der genannten Herren weniger  $\text{CO}_2$ - und Wasserdampf enthielten, als mein Zimmer; auch ist wohl kaum anzunehmen, dass ihre Spectren so unrein waren, dass ihnen dies aus diesem Grunde entging.

Beachtet man diese Minima nicht, und denkt, ein solches Energiespectrum durch wenige Beobachtungspunkte festzulegen, so kann man zu grossen Fehlern kommen, wenn man mit den wenigen Beobachtungspunkten in diese Minima hineingeräth.

1) Eine solche Discontinuität, die Hr. Langley angiebt (Ann. de chim. et de phys. (6) 9. p. 433. 1886) liegt bei längeren Wellen und tritt nur soeben hervor. Ferner findet Langley (Am. Journ. of Sc. a. A. III. (5) 36. p. 406. 1888) zwischen 13 und 14  $\mu$  Discontinuitäten im Spectrum einer 100° heissen Kupferfläche, welche 100 m von seinem Apparate entfernt stand; von den hier besprochenen viel stärkeren Absorptionen hat Langley nichts angegeben.

Das Vorhandensein dieser Discontinuitäten muss offenbar die Gesamtemission eines festen Körpers verkleinern, und zwar um so mehr, je näher das Energiemaximum der Energiecurve des festen Körpers an ein solches Minimum heranrückt. Bei den Versuchen, die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Temperatur zu bestimmen, entstehen hierdurch Fehler, die mit dem  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte der Luft veränderlich sind. Z. B. liegt bei  $2,6 \mu$  das Energiemaximum des Platins von ca.  $430^\circ\text{C}$ . Die von mir bestimmte Curve<sup>1)</sup> der Gesamtemission zeigt für niedere Temperaturen in der That ein langsames Wachsen, als für höhere. Ich hoffe, später auf diesen Punkt noch einmal zurückzukommen.

#### Ueber die Darstellung der Absorptionstreifen.

Es ist nun üblich, die Absorptionsspectren in der Weise darzustellen, dass man den absorbirten Bruchtheil der einfallenden Intensität als Function der Wellenlänge darstellt. Die Intensität des einfallenden Lichtes habe ich nicht bestimmt. Eine solche Bestimmung bietet für die in Betracht zu ziehenden Absorptionsstellen nicht geringe Schwierigkeiten, denn für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , die bereits in ausserordentlich dünnen Schichten stark absorbiren, ist es offenbar dazu nöthig, die Luft des Spectralapparates von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu säubern. Anstatt einer solchen Bestimmung kann man auch die betreffenden Lücken der Energiecurve des continuirlichen Spectrums ausfüllen. Dies lässt sich bei meinen Curven meistens mit genügender Genauigkeit machen. In Fig. 2 Curve 1 zeigen z. B. die punktirten Linien die Art dieser Ausfüllung. Ich habe danach auch einige Berechnungen gemacht. Die späteren Angaben der ungefähren Stärke der Absorption sind aus den so ausgefüllten Curven berechnet (vgl. p. 9). Da aber die Dimensionen der absorbirenden Schicht und die Intensität vor der Absorption nicht genau zu bestimmen sind, so habe ich zunächst die betreffenden Banden als kalte Banden des Energiespectrums dargestellt, also so, wie die Beobachtung sie ergab. Nur diese Darstellung gebe ich hier wieder. Man kann aus ihr dasselbe ansehen wie aus der üblichen der Absorptionscurven. Diese Darstellung ist ferner für die 2 untersuchten

1) F. Paschen, Wied. Ann. 49. p. 50. 1893.

Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  richtiger, als die von Ångström gegebene, wie wir unten sehen werden. Die Darstellung der Absorptionscurve würde nur den einen Vorzug für meine Zwecke haben, dass sie nach Kirchhoffs Satz ähnlich der Emissionscurve sein müsste, welche dasselbe Gas ergeben würde, wenn man z. B. das Bolometer und den Schirm vor dem Spalt soweit abkühlen oder erhitzen würde, dass das Spectrum des Gases von Zimmertemperatur eine zur Beobachtung genügende Temperaturveränderung des Bolometerstreifens erzeugte. Das interessanteste an diesen Absorptionscurven, die Lage der Maxima, kann man indessen auch bei meiner Darstellung leicht erkennen.

Diejenigen Stellen der Spectra, wo die Absorption einen maximalen Werth erreicht, fallen nicht mit den tiefsten Punkten der Minima zusammen, weil hier i. A. die Curve des continuirlichen Spectrums nicht parallel der Abscissenaxe verläuft. Die fraglichen Stellen sind aber durch eine einfache Construction zu erhalten, wie folgende Ueberlegung zeigt:

Die Energiecurve des continuirlichen Spectrums sei:

$$(1) \quad s = f(x)$$

$x$  bedeuten Wellenlängen oder Minimalablenkungen des Prisma,  $s$  die Intensität.

$$(2) \quad \alpha = F(x)$$

bedeute den Bruchtheil der Intensität 1, der absorbirt wird. Nach der Absorption bleibt als beobachtete Energiecurve:

$$(3) \quad S(x) = s - s \cdot \alpha = f(x) - f(x) \cdot F(x)$$

Es folgt:

$$(3') \quad F(x) = \frac{f(x) - S(x)}{f(x)}$$

differentirt man nach  $x$ , so erhält man als Bedingung für das Verschwinden von  $\partial F(x)/\partial x$  die Gleichung:

$$(4) \quad \frac{S'(x)}{S(x)} = \frac{f'(x)}{f(x)}$$

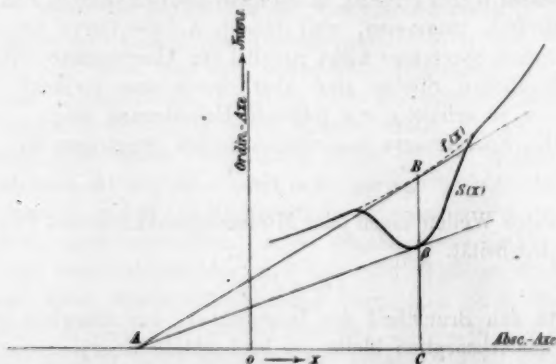
Die Construction des fraglichen Punktes nach dieser Bedingung wird aus der Figur (p. 8) ersichtlich. Die Curve  $f(x)$  ist hier vervollständigt. Es giebt einen und nur einen Punkt auf der Abscissenaxe, von dem sich an  $f(x)$  und  $S(x)$  je eine Tangente legen lässt: derart, dass die Berührungspunkte  $B$  und  $\beta$  dieser

Tangenten auf einer und derselben Ordinate liegen.  $A$  sei dieser Punkt; dann ist offenbar:

$$\frac{\partial S(x)}{\partial x} = \frac{\beta C}{AC}, \quad \frac{\partial f(x)}{\partial x} = \frac{BC}{AC}, \quad \beta C = S(x), \quad BC = f(x);$$

$$\frac{\partial S(x)}{\partial x} : S(x) = \frac{1}{AC} = \frac{\partial f(x)}{\partial x} : f(x)$$

Es ist also  $\beta$  der Punkt maximaler Absorption. Bei den von mir untersuchten Energiecurven ist der Punkt  $A$  leicht zu finden, weil die Energiecurve ( $f(x)$ ) an den fraglichen Stellen meistens als geradlinig anzusehen ist. Diese gerade Linie ist bis zum Schnitt mit der Abscissenaxe zu verlängern, und vom Schnittpunkte aus eine Tangente an das Absorptionsminimum zu ziehen. Der Berührungspunkt dieser ist die Stelle des



Maximum der Absorption. Diese Stelle unterscheidet sich bei den tiefen und spitzen Minimen meiner Curven meistens nur um Beträge der Messungsfehler von dem tiefsten Punkte der Minima (dessen Tangente  $\parallel$  der Abscissenaxe verläuft). Auch sieht man hiernach leicht, wie man den Punkt  $A$  mit grosser Annäherung finden kann, wenn  $f(x)$  an der betreffenden Stelle nicht geradlinig genug verläuft. H. Rubens<sup>1)</sup> bestimmt die höchsten resp. tiefsten Punkte der Interferenzstreifen in seiner Arbeit über die Dispersion so, dass er z. B. an das betreffende Minimum eine Tangente zieht, die der Energiecurve senkrecht darüber parallel läuft. Die Fehler, die dabei entstehen, sind wohl von der Grössenordnung seiner übrigen Beobachtungsfehler, wenn das Maximum nicht zu breit ist.

<sup>1)</sup> H. Rubens, Wied. Ann. 46. p. 250. 1892.



## Die Absorption der Kohlensäure.

Das Absorptionsspectrum der Kohlensäure findet sich Fig. 2 Curve 2. Die  $\text{CO}_2$ -Schicht hatte eine Dicke von ca. 7 cm (Druck ca. 75 cm Hg, Temperatur ca.  $17^\circ\text{C}$ ). Sie war durch ein Chlorcalciumrohr von ca. 1 m Länge gestrichen. Die Curve 2 ist mit gleicher Bolometerempfindlichkeit wie Curve 1 beobachtet. Die niederen Ordinaten an nicht absorbirten Stellen rühren daher, dass die Temperatur des berussten Platinstreifs in Folge der gegen ihn strömenden  $\text{CO}_2$  eine niedrigere war. Der Hauptabsorptionsstreif liegt bei einer Minimalablenkung des Fluoritprismas von  $29^\circ 28,2'$ . Er entspricht der Lage nach dem Minimum der Energiecurve, Curve 1 (p. 4). Während aber hier die Absorption für die Wellenlänge des Absorptionsmaximum nur 30% beträgt (in anderen Messungsreihen 25—32%), steigt sie für die 7 cm dicke  $\text{CO}_2$ -Schicht auf 89% (in anderen Messungsreihen 87%, 85%, 89%). Bei einer Schichtdicke von 33 cm wurde dieser Absorptionsstreif meiner Curve nur wenig tiefer. Die Absorption betrug dann ca. 90%. Die entsprechende Curve gebe ich hier nicht wieder, da sie zu wenig von der ersten abweicht. Die Absorption steigt also von 7 cm Schichtdicke an nicht mehr erheblich durch weitere Vergrößerung der Schichtdicke. Es liegt nahe, die noch übrig bleibenden 10% der Unreinheit des Spectrum zuzuschreiben.

Hr. Ångström findet für eine 12 cm dicke Schicht  $\text{CO}_2$  von 74 cm Druck nur eine Absorption von 44,5% für die höchste Stelle der entsprechenden Absorptionscurve: d. h. etwa die Hälfte der Absorption, die ich mit solcher Schicht erhalten hätte.

An diesem Beispiel will ich nun meine Behauptung nachweisen, dass 1) Ångström's Spectrum unreiner als das meinige war, dass 2) seine Berechnung der Absorption fehlerhaft ist. Wir berechnen dazu zunächst in der Ångström'schen Weise die Absorption. Der Ausschlag des Galvanometers betrug für  $\delta = 29^\circ 28'$  Fig. 2 Curve 2 mit  $\text{CO}_2$  im Rohr 14,5 mm. Der Ausschlag für die Intensität der continuirlichen Energiecurve würde an dieser Stelle ca. 134 mm betragen haben, wenn die Luft im Spectralapparat und der Röhre kohlenstofffrei gewesen wäre. Der Kohlensäuregehalt der Luft bedingt an

dieser Stelle eine Absorption von ca. 30 Proc. (mittlerer Werth) d. h. der Galvanometerausschlag, den Ångström als Intensität der Lichtquelle vor der Absorption nach seiner Methode erhalten hätte, beträgt nicht 134 mm, sondern  $134 - 134 \cdot 30/100 \text{ mm} = 93,8 \text{ mm}$ . Als absorbirter Bruchtheil ergibt sich dann nach Ångström  $(93,8 - 14,5)/93,8 = 79,3/93,8$  oder 84,5 Proc. Als Intensität des einfallenden Lichtes ist aber offenbar diejenige der Energiecurve ohne die Absorption der  $\text{CO}_2$  in der Luft zu nehmen. Denn die Absorption ändert sich im betrachteten Falle nicht mehr merklich, ob die  $\text{CO}_2$  der Luft zu der 7 cm dicken  $\text{CO}_2$ -Schicht noch hinzukommt, oder nicht. Der Ansatz zur Berechnung der Absorption muss lauten:

$$\frac{134 - 14,5}{134} \cdot 100\% = 89,2\%.$$

d. h. die Ångström'sche Berechnungsweise bringt für diesen Fall einen Fehler von 6 Proc. mit sich.

Dass die nach Ångström berechnete Absorption meiner Curve (84,5%) fast doppelt so gross ist, als die von Ångström erhaltene, kann wohl nur an der verschiedenen Reinheit der Spectren liegen. Wenn daher in meinem Spectrum auf den Bolometerstreifen an der betrachteten Spectralstelle und für den betrachteten Fall ca. 10 Proc. falsches Licht fallen, so musste bei Ångström's Anordnung sein Bolometerstreifen ca.  $(100 - (44,5 + 3^1)) = 52,5 \text{ Proc.}$  falsches Licht erhalten haben.

Ich glaube, dass hieraus zur Genüge hervorgeht, dass es unzweckmässig ist, die ultrarotheren Spectren mit Linsen darzustellen. Die Focusdifferenz derselben wird neben der geringeren Dispersion des Steinsalzes diesen Uebelstand verursacht haben.

Der zweite Absorptionsstreif meiner Curve bei  $30^\circ 30'$  ist bedeutend tiefer als der entsprechende der Energiecurve. Während hier im Maximum nur etwa 10 Proc. (bis 20 Proc.) absorbirt wird, steigt die Absorption in der  $\text{CO}_2$ -Curve im Maximum auf ca. 30 Proc. Bei zwei weiteren Curven betrug die Absorption hier 25—30 Proc. Bei einer  $\text{CO}_2$ -Schicht von 33 cm Dicke betrug die Absorption hier ca. 43 Proc. Sie

1) Wegen des Fehlers in der Berechnung von Ångström.

steigt also noch erheblich durch Vergrößerung der Schichtdicke.

Es ist kein Zweifel, dass durch die neue Gasschicht eine neue Absorption bei dieser Wellenlänge eingetreten ist. Es findet sich aber an ungefähr derselben Stelle auch eine Absorption des Wasserdampfes, und wir können zunächst nicht wissen, ob die Kohlensäure in dem Chlorcalciumrohr genügend getrocknet war. Ångström behauptet, dass hier ein zweites Maximum der  $\text{CO}_2$ -Absorption liege. Aber da das Ångström'sche Maximum ausserordentlich winzig ist, da ferner die Gewissheit aus Ångström's Versuchen nicht hervorgeht, dass jeglicher Wasserdampf aus der  $\text{CO}_2$  beseitigt war, da schliesslich Ångström die Absorption des Wasserdampfes an dieser Stelle nicht kennt, so konnte ich mich auf Ångström's Angaben nicht verlassen und habe diesen Punkt in geeigneter Weise aufzuklären versucht. Wir werden nachher sehen, dass Ångström Recht hat, dass die Wellenlängen dieser Maxima für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  aber nicht genau dieselben sind, wie von vorne herein auch nicht zu erwarten war.

Die übrigen *langwelligen Minima* im  $\text{CO}_2$ -Spectrum sind nicht tiefer, als die entsprechenden der Energiecurve des continuirlichen Spectrum und sind dem Wasserdampfe der Zimmerluft zuzuschreiben, wie aus dem nun zu besprechenden Spectrum hervorgehen wird.

#### Die Absorption des Wasserdampfes.

Die Wasserdampfschicht ist in der Weise hergestellt, dass ein möglichst constanter Dampfstrom aus einer Kochflasche in die Absorptionsröhre geleitet wurde. Sobald die Röhre  $100^\circ\text{C}$ . heiss geworden ist, hat die Dampfschicht einen stationären Zustand. Fig. 2 Curve 3 giebt das Absorptionsspectrum einer Dampfschicht von 7 cm wieder (das Spectrum ist mit dem Eisenblechcylinder über dem Argandbrenner gewonnen und weicht daher von den anderen Spectren etwas ab). Fig. 3 entspricht einer 33 cm langen Dampfschicht. Die punktirte Linie dieser Curve ist gewonnen, wie die punktirte Linie der Curve 1 Fig. 2. hat also eher zu niedere, als zu hohe Ordinaten.

Das Spectrum zeigt folgende Absorptionsstreifen: Bei  $30^{\circ} 31'$  ein sich mit der Dicke der Schicht vertiefendes Minimum. Für 7 cm Schichtdicke beträgt die Absorption hier ca. 60 Proc., für 33 cm ca. 80 Proc. Es liegt hier also sicher eine Wasserdampfabsorption vor. Das Minimum bei  $29^{\circ} 28'$  gehört der  $\text{CO}_2$  der Zimmerluft an. Die weiteren breiten Absorptionsstellen bei längeren Wellen documentiren sich andererseits wieder als Wasserabsorptionen, die mit der Schichtdicke noch etwas zunehmen. Die eine reicht von  $\delta = 27^{\circ} 26'$  bis etwa  $29^{\circ}$ , die andere von  $25^{\circ}$  bis  $27^{\circ} 26'$ . Sie haben noch verschiedene kleine Erhöhungen. Bei  $27^{\circ} 26'$  ist eine Stelle grösserer Durchlässigkeit des Wasserdampfes (p. 18). Ebenso lässt der Wasserdampf sehr lange Wellen, wie es scheint, fast unabsorbirt hindurch. Für  $\delta < 24^{\circ} 30'$  habe ich keine Absorption selbst bei 33 cm dicker Dampfschicht mehr erhalten. Langley<sup>1)</sup> erhielt durch unsere Atmosphäre hindurch in der That noch Ausschläge an seinem Bolometer von sehr langen Wellen des Sonnenspectrums, während sich zwischen ihnen und dem Hauptspectrum ein grosses Intervall von unmerklicher Wärme befand. Ich vermute, dass hier die von mir gezeichneten Wasserdampfabsorptionen liegen (vgl. p. 18).

**Der zweite  $\text{CO}_2$ -Absorptionsstreif und der Hauptabsorptionsstreif des Wasserdampfes.**

Um zu entscheiden, ob an der Stelle  $30^{\circ} 31'$  auch eine  $\text{CO}_2$ -Absorption liegt, habe ich ein verschlossenes Absorptionsgefäss angewendet, in dessen Innerem sich genügend Phosphorsäure-Anhydrid befand, um es zu trocknen. Es war ein ähnliches Gefäss, wie die beschriebenen; nur waren die Enden mit Metallplatten verschlossen, in denen sich Spalte für den Durchgang des Lichtes befanden. Vor die eine Spalte wurde ein Stück Flussspath, vor die andere in Ermangelung von Flussspath eine dünne ( $\frac{1}{2}$  mm dicke) Glasplatte gekittet. Das Gefäss liess sich evacuiren und dann mit  $\text{CO}_2$  füllen. Die Länge der Gasschicht in dieser Röhre betrug 133,5 mm. Die zu diesem Zweck benutzte  $\text{CO}_2$  war aus Marmor und Salzsäure hergestellt und von Salzsäure gereinigt. Als Energie-

1) Langley, Am. Journ. of Sc. (III.) 5. 36. p. 397. 1888.

quelle diente wiederum ein auf ca.  $450^{\circ}$  erhitzter berusster Platinstreif. Bei evacuirter Röhre entstand an der fraglichen Spectralstelle das Spectrum Fig. 4 Curve 1. Es zeigt einen Knick, der bei  $30^{\circ} 20'$  beginnt und durch die Absorption geringer Wasserspuren an den äusseren Flächen der Fenster entstanden sein wird. Mit trockener  $\text{CO}_2$  gefüllt ergab die Röhre die Curve 2. Zum Vergleich setze ich eine Curve der Wasserdampfabsorption darunter, die sich auf das 7 cm lange, offene Absorptionsrohr bezieht (Curve 3). Als Energiequelle war dabei ein nicht berusstes rothglühendes Platinblech gewählt, weil sein Spectrum an dieser Spectralstelle ähnlich verläuft, wie das Spectrum der Strahlung von  $500^{\circ}$  heissem Russ, welche die Glasplatte durchsetzt hatte. Curve 4 endlich stellt die Curve dar, wenn  $\text{CO}_2$  statt Wasserdampf in die offene, 7 cm lange Absorptionsröhre geleitet ward. Die Curven sind der Uebersichtlichkeit halber untereinander gezeichnet. Die Zahlen bedeuten die Anzahl Millimeter, um welche die Ordinaten erhöht werden müssten, damit die Curven so dargestellt sind, wie sie beobachtet wurden.

Aus diesen Curven ergibt sich erstens, dass trockene  $\text{CO}_2$  hier eine Absorption besitzt, die bei 75 cm Druck und  $17^{\circ}$  C. ca. 32 Proc.<sup>1)</sup> beträgt, während Ångström für eine 12 cm lange Schicht von 73 cm Druck hier nur eine Absorption von 11 Proc. findet. Diese Differenz gibt zu ähnlichen Betrachtungen Anlass, wie p. 9. Weiter ergibt sich, dass die Absorptionsmaxima von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  hier nicht zusammenfallen, sondern 2' voneinander entfernt liegen. Das Maximum trockener  $\text{CO}_2$  liegt bei  $30^{\circ} 29'$ , das des Wasserdampfes bei  $30^{\circ} 31'$ . Die  $\text{CO}_2$  im offenen Rohr hatte ihr Maximum der Absorption bei  $30^{\circ} 30'$ ; es ist wohl anzunehmen, dass man infolge beigemischten  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes eine mittlere Lage erhielt.

#### Zusammenstellung der Absorptionsstreifen der $\text{CO}_2$ und der $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Lage aller Absorptionsstreifen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist hiernach folgende in Minimalablenkungen des Fluoritprisma, resp. Wellenlängen.<sup>2)</sup>

1) Corrigirt wegen des Knickes in der Energiecurve.

2) Nach der Dispersionscurve von Rubens und Snow. Vgl. F. Paschen l. c. p. 441.

CO<sub>2</sub>

von	bis	Maximum	Intensität f. 33 cm Dicke
$\delta = 29^\circ 12'$ $\mu = 5,12$	$29^\circ 40'$ 4,26	$29^\circ 28,2'$ 4,63	} 90 Proc.
$\delta = 30^\circ 23'$ $\mu = 2,92$	$30^\circ 38'$ 2,34	$30^\circ 30,1'$ 2,71	
		$30^\circ 29'$ $2,73 \mu$	} getrocknet

H<sub>2</sub>O

von	bis	Maximum	Intensität 33 cm. Schicht
$\delta = 24^\circ 40'$	$27^\circ 26'$ $7,67 \mu$	$25^\circ 8'$	13 Proc.
		$25^\circ 19'$	30 "
		$25^\circ 34'$	30 "
		$25^\circ 46'$	40 "
		$26^\circ 0'$	60 "
		$26^\circ 15'$	66 "
		$26^\circ 28'$	75 "
		$26^\circ 45'$	90 "
		$27^\circ 5'$ $8,06 \mu$	} 94 "
$\delta = 27^\circ 26'$ $\mu = 7,67$	$29^\circ 15'$ 5,33	$27^\circ 53'$ 7,16	} 94 Proc.
$\delta = 30^\circ 18'$ $\mu = 3,10$	$30^\circ 42'$ 2,20	$30^\circ 30,8'$ 2,66	} 80 Proc.

## Vergleich mit Ångström's Resultaten.

Für die Wellenlänge der tiefsten Stellen der CO<sub>2</sub>-Absorptionen fand Ångström auf Grund der Langley'schen Dispersionscurve des Steinsalzes die Werthe 2,60 und 4,36  $\mu$ . Die Differenz meiner Werthe von den Ångström'schen ist geringer, als diejenige von den Julius'schen, welche ich in der früheren Abhandlung gelegentlich der Emissionsmaxima der Bunsenflamme constatiren musste. Bei 2,7  $\mu$  sind meine Wellenlängen um 0,23  $\mu$  grösser, als die Julius'schen, und nur um 0,13  $\mu$  grösser, als die Ångström'schen. Bei 4,6  $\mu$  sind sie um 0,52  $\mu$  grösser, als die Julius'schen, und um 0,27  $\mu$  grösser, als die Ångström'schen.

## Ueber die Dispersionscurve von Rubens und Snow.

Bezüglich dieser Abweichungen muss ich auf das in meiner früheren Abhandlung p. 441 darüber Gesagte verweisen. Da



sich die Spectra des Steinsalz- und Flussspathprisma für diese längeren Wellen fast wie normale Spectren verhalten, glaube ich nicht, dass die Form der hier betrachteten Energiemaxima durch die Eigenthümlichkeit der Dispersion der zwei verschiedenen Prismensubstanzen erheblich modificirt ist. Ich sehe vielmehr, wie l. c. ausgeführt ist, den Grund der Abweichungen in Fehlern der betreffenden Dispersionscurven, und besonders derjenigen des Flussspathes, auf welche ich angewiesen bin. Von den Minimen des Rubens-Snow'schen Interferenzspectrums, aus welchen die Wellenlängen abgeleitet sind, fallen diejenigen bei  $\delta = 27^\circ 5'$  ( $8,07 \mu$ );  $29^\circ 29'$  ( $4,62 \mu$ );  $30^\circ 30,5'$  ( $2,689 \mu$ ) entweder genau zusammen, oder doch in die allernächste Nähe von den Minimen, die in jedem Energiespectrum vorhanden sind. Da es für die Ableitung der betreffenden Wellenlängen gerade auf die Lage der bezeichneten tiefsten Punkte im Interferenzspectrum ankam, so muss diese Coincidenz mindestens als eine unglückliche bezeichnet werden. Weil Rubens und Snow nicht angeben, wie lang die von der Strahlung insgesamt durchsetzte Luftschicht bei ihren Versuchen war, weil ferner die Beurtheilung der Reinheit ihres ebenfalls durch Linsen abgebildeten Spectrums unmöglich ist, so kann ich nicht behaupten, dass hier Fehlerquellen für ihre Versuche vorhanden waren. Wahrscheinlich ist es aber, wenn man bedenkt, dass die genannten Herren einen Zirconbrenner als Energiequelle anwandten, der nicht nur das Zimmer reichlich mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  füllt, sondern bei dem sich besonders vor dem strahlenden Zircon infolge der Flamme reichlich Wasserdampf und Kohlensäure befindet, und wenn man weiter bedenkt, dass ihnen die hierdurch entstehenden Minima in den Energiecurven unbekannt waren.

#### Lage der Banden in der Absorption und Emission.

Ein Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima mit der Lage der Emissionsmaxima derselben Gase bestätigt die von mir in der früheren Abhandlung gefundene und erörterte Ver-

1) Dies ist ein Punkt „ $c_1$ “ des Interferenzspectrums, für den aber die erörterte Coincidenz ebenso verhängnissvoll ist. Hr. Rubens theilte mir inzwischen mit, dass er die Dispersion des Fluorits nach Langley's Methode neu bestimmt und dabei diese Punkte allerdings fehlerhaft gefunden habe.

schiebung dieser Maxima mit veränderlicher Temperatur. Diese Verschiebung war nachgewiesen an den Hauptmaximen der  $\text{CO}_2$  und des Wasserdampfes. Die Emission der  $\text{CO}_2$  war untersucht zwischen den Temperaturen  $1460^\circ$  und ca. 100 bis  $200^\circ \text{C}$ . Das Maximum der Emissionsbande hatte sich mit sinkender Temperatur verschoben von  $\delta = 29^\circ 21',2$  ( $4,84 \mu$ ) bis  $\delta = 29^\circ 27'$  ( $4,67 \mu$ ). Wir fanden jetzt das Maximum der Absorption kalter  $\text{CO}_2$  liegend bei  $\delta = 29^\circ 28',2$  ( $4,62 \mu$ ), also noch um  $1,2'$  weiter nach kürzeren Wellen gerückt.

**Die durch  $\text{CO}_2$  gesichtete Strahlung des Bunsenbrenners.**

Hiernach muss z. B. das Kohlensäuremaximum des Bunsenbrenners vorzugsweise auf der Seite der kürzeren Wellen absorbiert werden, wenn man die Strahlung des Bunsenbrenners durch  $\text{CO}_2$  sichtet. Fig. 5 stellt das entsprechende Spectrum dar. Curve 1 ist die der unabsorbirten, 2 die der durch eine 7 cm dicke Schicht  $\text{CO}_2$  gesichteten Strahlung. Das Maximum erscheint in Curve 2 bei  $29^\circ 16',5$  also  $5'$  weiter nach längeren Wellen liegend. Aehnlich, wie die  $\text{CO}_2$  im Bunsenbrenner verhält sich bereits  $500^\circ$  heisse  $\text{CO}_2$  (vgl. p. 27).

**Schlüsse bezüglich der Lage der Emissionsmaxima.**

**1. Lage des  $\text{CO}_2$ -Maximums.**

Man sieht das Gesagte und erkennt weiter, dass *sämmliche* Emissionsmaxima der  $\text{CO}_2$ , die in der früheren Abhandlung besprochen sind, in Folge der Absorption der  $\text{CO}_2$  in der Zimmerluft und kälterer  $\text{CO}_2$ , die sich an der äusseren Fläche des heissen  $\text{CO}_2$ -Stromes oder der Flamme befindet, bei etwas zu langen Wellen erhalten werden mussten. Hierfür habe ich denn auch weitere Beweise gefunden: z. B. die Emission der Knallgasflamme besteht zum allergrössten Theile in Maximen des heissen Wasserdampfes. Die Spuren von  $\text{CO}_2$ -Beimengungen erzeugen indessen ein hinreichend hohes Maximum bei  $4,8 \mu$ , welches nun nicht bei  $29^\circ 21',2$  liegt, wie im Bunsenbrenner, sondern bei  $29^\circ 22',5$ , also trotz höherer Temperatur bei kürzeren Wellen. Hier fehlt offenbar die dickere kühle  $\text{CO}_2$ -Schicht am Saume der Flamme. Nur die  $\text{CO}_2$  der Zimmerluft wirkte, und wir können schliessen, dass das Maximum bei noch etwas kürzeren Wellen erscheinen müsste, wenn auch diese Absorption eliminirt würde. Weitere eclatante Beweise für diese einseitige Absorption etc. finden sich p. 27.

## 2. Lage des Hauptmaximums des Wasserdampfes und die Knallgasflamme.

Das Hauptmaximum des Wasserdampfes lag für  $1460^\circ$  bei  $2,83 \mu$  ( $\delta = 30^\circ 25,5'$ ) und rückte mit sinkender Temperatur nach kleineren Wellen. Für  $500^\circ$  lag es ungefähr bei  $30^\circ 29'$  ( $2,71 \mu$ ). Für Wasserdampf von  $100^\circ$  liegt das Absorptionsmaximum bei  $30^\circ 30,8'$  ( $2,66 \mu$ ), ist also in Uebereinstimmung mit den Versuchen der früheren Arbeit noch  $1,8'$  weiter nach kürzeren Wellen gerückt. Im Bunsenbrenner muss es etwas zu weit nach langen Wellen gerückt erscheinen, weil das bei längeren Wellen liegende 2. Maximum der  $\text{CO}_2$  mit dem Wassermaximum zusammenfließt. In der Knallgasflamme, die heisser, als die Bunsenflamme ist, und in der nur Spuren von  $\text{CO}_2$  vorhanden sind, fand ich es  $0,5'$  weiter nach kürzeren Wellen hin liegend: nämlich bei  $30^\circ 26'$  ( $2,83 \mu$ ). Von der Temperatur der Knallgasflamme bis zu  $100^\circ$  abwärts verschiebt sich demnach das Maximum um  $5'$ . Das Spectrum der Knallgasflamme findet sich Fig. 6.

## 3. Abhängigkeit der Lage der Maxima von der Schichtdicke.

Hr. Ångström gibt an, dass die Lage der Absorptionsmaxima mit der Schichtdicke veränderlich sei. Es ist dies bei einer zum Maximum unsymmetrischen Absorption in der That möglich. Aber ich habe für die betrachteten Absorptionsstreifen niemals eine Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums von der Schichtdicke mit Sicherheit constatiren können. Ich habe anfangs Schichten von nur 2 bis 3 mm Dicke benutzt, indem ich die Gase durch die (kalte) Platinspirale vor dem Spalt aufsteigen liess; die  $\text{CO}_2$  der Zimmerluft entspricht einer noch kleineren Dicke. Aber die Absorptionsminima lagen immer genau an gleicher Stelle (vgl. p. 33). Die Verschiebung des Maximums ist ferner bei der Emission nachgewiesen an Schichten von gleicher Dicke, deren Temperatur allein varirte. Ein Einfluss der Schichtdicke kann hiernach nicht in Betracht kommen.

## Die kurzwelligen Wasserdampfbanden und die Banden in Langley's Sonnenspectrum.

Die Maxima des Wasserdampfes, welche bei kürzeren Wellen liegen, ( $1,83 \mu$  und  $1,4 \mu$ ), und welche in der Knall-

gasflamme<sup>1)</sup> wieder erschienen sind (Fig. 6), finden sich in den Absorptionsspectren nicht. Es liegt das daran, weil hier das Spectrum des continuirlichen Grundes ausserordentlich steil nach kürzeren Wellen abfällt. Um sie zu erhalten, hätte diesem Spectrum durch Einschaltung von absorbirenden Substanzen für die betreffenden Stellen eine sanftere Steigerung gegeben werden müssen. Ich habe davon abgesehen, weil diese Maxima durch die Emission hinreichend constatirt sind. Von Interesse wäre ihre Darstellung vielleicht im Hinblick auf Langley's Sonnenspectrum; allein es kann auch so keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die *sämmtlichen* Maxima der  $\text{CO}_2$  und des Wasserdampfes im Sonnenspectrum als terrestrische Banden auftreten müssen. Da Langley's Banden  $\zeta$ ,  $\Omega$ ,  $X$  und  $Y$  etc. mit den von mir bestimmten Absorptionsstreifen innerhalb der Messungsfehler coincidiren, so wird man die bezeichneten Banden des Sonnenspectrums mit grosser Wahrscheinlichkeit auf den  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt unserer Atmosphäre zurückführen können. Die Wellenlängen der Langley'schen Banden sind:  $\zeta$  bei  $1,4 \mu$  entsprechend der Emission des  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $1,4 \mu$ ;  $\Omega$  bei  $1,83 \mu$  entsprechend einem Emissionsstreifen des  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $1,83 \mu$ ;  $X = 2,64 \mu$  entsprechend  $\text{H}_2\text{O} = 2,66 \mu$ ; die Langley'sche Bande verbreiterte sich bei niederem Sonnenstand nach längeren Wellen. Die dann neu auftretende Bande bei  $2,94 \mu$  coincidirt mit dem Absorptionsmaximum des flüssigen Wassers, welches ich bei  $2,92 \mu$  liegend finde (vgl. p. 22);  $Y = 4,6 \mu$  entspricht der  $\text{CO}_2$ -Bande bei  $4,63 \mu$ . Von  $5 \mu$  bis  $11 \mu$  ist das Langley'sche Sonnenspectrum unterbrochen. Hier liegen die starken Wasserdampfabsorptionen (Maxima bei  $7,1 \mu$  und  $8,1 \mu$ ).

**Die langwelligen Wasserdampfbanden in der Emission und Absorption.**

Was die Maxima des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes bei langen Wellen betrifft, so stelle ich sie zusammen, wie sie sich bei der Absorption ( $100^\circ$ ) und bei der Emission ( $> 1000^\circ$ ) ergeben.

1) Die Wellenlängen sind hier  $1,37 \mu$  und  $1,81 \mu$ .

## Maximum I.

Emission 1000° <sup>1)</sup>	Emission 500°	Absorption 100°
von 25° bis 27° 26'	von 24° 50' bis 27° 26'	von 24° 40' bis 27° 26'
Intens. mm	Intens. mm	Intens. Proc.
25° 9' 27	26° 9' 17	25° 8' 13
25° 20' 9	25° 20' 20	25° 19' 30
25° 36' 11,5	25° 35,5' 31	25° 34' 30
25° 48' 13,5	25° 49' 32,5	25° 46' 40
26° 5' 12	26° 10' 46	26° 0' 60
26° 24' 15	26° 24' 46	26° 15' 66
26° 45' 21	26° 49' 56	26° 28' 75
27° 0' 27	27° 4' 67	26° 45' 90
		27° 5' 94

Einz. Maxima innerh.  
d. Hauptmaxima

## Maximum II.

Emission 1000°	Emission 500°	Absorption 100°
von 27° 26' bis 29° 10'	von 27° 26' bis 29° 15'	von 27° 26' bis 29° 15'
höchster Punkt 28° 23'	höchster Punkt 28° 13'	tiefste Stelle 27° 53'

Die Hauptemission deckt sich bei beiden Maximen mit der Hauptabsorption; aber von den kleineren Erhebungen der Emission correspondiren bei dem Maximum I einige nicht besonders mit den Minimen der betreffenden Absorption. Bei Maximum II vollends liegt die höchste Stelle der Emission um 30' nach kürzeren Wellen gegen die tiefste Stelle der Absorption verschoben.

Die Stelle grösster Durchlässigkeit des H<sub>2</sub>O-Dampfes 27° 26' entspricht genau der Stelle geringster Emission des heissen Gases.

Es ist mir nun durch Ueberlegungen, die weiter unten gegeben werden, möglich geworden, Wasserdampf von nur 500° C zur Emission eines bei den langen Wellen verhältnissmässig intensiven Spectrums zu bringen. Dies Spectrum, über dessen Herstellung p. 34 die Rede ist, findet sich Fig. 10. Aus ihm sind die Daten geschöpft, welche unter „Emission 500°“ sich in obiger Zusammenstellung finden. Man sieht, dass die Uebereinstimmung dieser Emission mit der Absorption eine bessere ist, und dass da, wo zwischen der Emission bei 1000° und der Absorption grosse Differenzen auftreten, die Emission bei 500° das Bindeglied bildet.

1) Nach den Originalcurven revidirt.

Wir sehen so einige Erhebungen des Maximum I mit steigender Temperatur nach längeren Wellen rücken. Dagegen verschiebt sich die Intensität innerhalb des Maximum II stark im entgegengesetzten Sinne. Die höchste Stelle dieses Maximum liegt:

für die Knallgasflamme bei	28° 29'
Bunsenbrenner „	28° 26'
H <sub>2</sub> O 1000° „	28° 23'
Gas 500° „	28° 13'
100° „	27° 53'
17° <sup>1)</sup> „	27° 48'
H <sub>2</sub> O <sup>2)</sup> flüssig „	27° 40'

**Schluss über die Veränderlichkeit der Lage der Maxima.**

Aus diesen Thatsachen folgt, dass diese langwellige Emission der Gase zwar für verschiedene Temperaturen immer ungefähr an derselben Stelle sich befindet, dass die Intensitätsmaxima aber ihre Lage verändern und zwar meistens so, dass die Maxima mit steigender Temperatur nach längeren Wellen rücken.

Zu den Beobachtungen Langley's über die Veränderlichkeit der Intensitätsverhältnisse, welche ich l. c. wiedergegeben habe, ist in neuester Zeit noch ein Beispiel hinzugekommen, welches vielleicht hierher gehört. Ångström<sup>3)</sup> findet die Absorption kalter gasförmiger HCl an ungefähr gleicher Stelle, aber ihr Maximum bei kürzeren Wellen, als das Maximum der Emission heisser HCl von Julius gefunden wurde, als er eine Chlorwasserstoff-Flamme untersuchte. Die Differenz beträgt 2'. Ångström zweifelt, ob er sie den beiderseitigen Versuchsfehlern zuschreiben solle, oder ob diese Differenz durch eine Verschiedenheit der Schichtdicke entstanden sei. Ich glaube, dass, wenn diese Differenz besteht, sie *nur* durch die Temperaturdifferenz bedingt ist. Da sich aber bei Ångström's Absorptionsspectrum der CO<sub>2</sub> keine Differenz gegen Julius' Emissionsspectrum ergab, halte ich diese Differenz für HCl noch nicht für sicher constatirt. Um solche Differenzen zu constatiren, ist einheitliches Beobachtungsmaterial nöthig.

1) Absorptionsminimum des Wasserdampfes der Luft in dem continuirlichen Spectr. Fig. 2, Curve 1.

2) Vgl. p. 21.

3) K. Ångström, Ofvers. af K. Veteusk. Förh. 6. p. 393. 1893.



## Ueber das Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers.

Julius hat die Absorption des flüssigen Wassers zu bestimmen gesucht. Da er aber eine zu dicke Wasserschicht dazu benutzte, ist sein Spectrum nicht besonders lehrreich ausgefallen und kann kaum seine Behauptung stützen, dass Wasser im flüssigen Zustande dieselben Schwingungsperioden absorbire, die Wasserdampf von hoher Temperatur (Julius schreibt: infolge des chemischen Processes)<sup>1)</sup> aussendet. Seine Curve zeigt an der betreffenden Stelle nur einen geringen und wenig scharfen Knick. Bei etwas längeren Wellen absorbirte die Wasserschicht schon fast alles Licht.<sup>2)</sup>

Um die Julius'sche Muthmaassung prüfen zu können, schien es mir demnach vor Allem nöthig, diese Absorption scharf darzustellen. Es zeigte sich, dass man dazu viel dünnere Wasserschichten anwenden muss. Ich habe mit Wasserschichten von etwa  $\frac{1}{80}$  mm Dicke zufriedenstellende Resultate erhalten, während ich mit Wasserschichten, wie sie Julius anwandte, nicht viel bessere Resultate erhalten konnte.

Die Vorrichtung war die folgende: Zwei 0,05 mm dicke Glasplatten wurden aufeinander gelegt und vertical in einen niedrigen Trog mit Wasser so vor den Spalt gestellt, dass sich nur die Glasplatten mit der Wasserschicht vor dem Spalt befanden. Das Wasser zieht sich capillar in dem Raum zwischen den Platten in die Höhe und bildet die Schicht von ungefähr der bezeichneten Dicke. In dem Maasse, wie das Wasser zwischen den Platten verdunstete, stieg frisches Wasser aus dem Trog in die Höhe, sodass die Wasserschicht während des Versuches constant blieb. Als Energiequelle diente wieder der berusste Platinstreif von 400° C., der ca. 4 cm vor den Glasplättchen stand und diese nur sehr wenig erwärmte. Es wurde einmal die Curve bestimmt, die entstand, wenn diese Strahlung allein durch die zwei Glasplatten ging, ohne dass sich Wasser dazwischen befand: Fig. 7 Curve 1. Dann goss

1) Julius hat indessen nach brieflicher Mittheilung schon vor meiner Arbeit im wesentlichen die Ansicht von dieser Emission gehabt, welche ich auf Grund der früheren Arbeit vertrete.

2) Neuerdings erhielt Julius mit einer wässrigen NaCl-Lösung ein schärferes Spectrum, welches er als ein Wasserspectrum ansieht. Ich kann dazu nur bemerken, dass das NaCl ohne Einfluss sein kann, dass dies aber doch wohl eines Beweises bedarf.

man Wasser in den Trog und bestimmte wieder die Energiecurve, Curve 2. Wie man an Curve 1 sieht, absorbiren die dünnen Glasplättchen bis  $25^{\circ} 20'$  noch so wenig, dass ein für die Absorption brauchbares Spectrum übrigbleibt. Die Curven sind in der beschriebenen Weise unmittelbar hintereinander aufgenommen. Andere Versuchsreihen verliefen analog. Dass die Wassercurve von  $31^{\circ} 10'$  bis  $30^{\circ} 40'$  sogar noch über der anderen Curve liegt, hat wohl den Grund, dass durch die Wasserschicht die Reflexionen an den inneren Wänden der Glasplatten geringer geworden sind. Von  $29^{\circ} 50'$  an nach längeren Wellen tritt eine mit der Wellenlänge zunehmende allgemeine Absorption auf.

**Vergleich der Absorption des flüssigen und gasförmigen Wassers.**

Das Wasser hat nach Curve 2 einen sehr tiefen Absorptionstreif, der von  $29^{\circ} 55'$  bis  $30^{\circ} 40'$  reicht und sein Maximum bei  $30^{\circ} 23'$  ( $2,92 \mu$ ) hat, während das entsprechende des Wasserdampfes von  $100^{\circ}$  von  $30^{\circ} 18'$  bis  $30^{\circ} 40'$  reicht und sein Maximum bei  $30^{\circ} 31'$  ( $2,66 \mu$ ) hat. Dasjenige des flüssigen Wassers beginnt also auf der Seite der kurzen Wellen an gleicher Stelle, wie das des gasförmigen, endet aber bei längeren Wellen. Ein Maximum bei  $27^{\circ} 40'$  tritt auch im flüssigen Wasser auf; für Wasserdampf von  $100^{\circ}$  liegt es bei  $27^{\circ} 53'$ . Für längere Wellen war meine Anordnung nicht mehr brauchbar.

Bedenkt man, dass das Emissionsmaximum der Knallgasflamme bei  $30^{\circ} 26'$  liegt, so kann man wohl sagen, dass das flüssige Wasser die Schwingungsperioden absorbirt, die das gasförmige emittirt oder absorbirt. Es absorbirt aber ausserdem noch solche, die den benachbarten längeren Wellen angehören, und zwar diese noch stärker, da das Absorptionsmaximum noch um  $3'$  weiter nach längeren Wellen liegt, als das Emissionsmaximum der Knallgasflamme. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei noch höherer Temperatur die Emission des Wasserdampfes bis nach  $30^{\circ} 23'$  rückt. Es ist aber auch möglich, dass diese Differenzen mit der Molecularconstitution zusammenhängen. Neuerdings fanden wieder W. Ramsay und J. Shields<sup>1)</sup>, dass im flüssigen Wasser mindestens drei

1) W. Ramsay u. J. Shields, Ztschr. phys. Chem. 12. p. 433. 1898.

Moleculle des gasförmigen zu einem Molecularaggregat zusammengeballt sind.

Mein Resultat entspricht demjenigen von Ångström, dass bei Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff die Absorptionen des flüssigen Aggregatzustandes zwar an ungefähr gleicher Stelle liegen, wie die des gasförmigen, aber ihre Maxima im allgemeinen nicht ganz zusammenfallen. Der Schluss von Julius hat demnach nur bedingte Gültigkeit. Da sich ausserdem gezeigt hat, dass weder  $\text{CO}_2$  noch  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup> durch eine einzige Schwingungsperiode charakterisirt sind, wie Julius meint, so verliert ein solcher Schluss auch an Interesse.

Es sei noch bemerkt, dass Becquerel an nahe gleicher Stelle im flüssigen Wasser Banden fand, wo im Sonnenspectrum seine Banden  $A'$ ,  $A''$ ,  $A'''$  liegen. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass auch die kurzwelligen Wassergasmaxima im flüssigen Wasser wieder an nahe gleicher Stelle vorhanden sind.

#### Vergleichende Versuche über die Absorption und Emission bei höheren Temperaturen.

##### Versuchsanordnung.

Ich wende mich nunmehr zu den Versuchen, welche den Zweck hatten, von einer und derselben, in gleichem Zustand befindlichen Gasmasse 1) die Emission, 2) die Absorption zu bestimmen. Zu dieser Studie benutzte ich die  $\text{CO}_2$ , die sowohl in der Emission, wie in der Absorption ein sehr scharfes Maximum ergeben hatte. Das kleine Absorptionsrohr von 7 cm Länge liess sich durch einen untergesetzten Bunsenbrenner bis zur dunklen Rothgluth erhitzen. Leitete man dann  $\text{CO}_2$  durch, so nahm diese eine Temperatur von ca.  $500^\circ \text{C}$ . an, die man mit Hülfe eines geachteten Thermoelementes Platin/Platin-Rhodium<sup>2)</sup> messen konnte. Durch Aenderung der Flammhöhe liess sie sich andererseits verändern. Bei den grossen Dimensionen der Gasschicht war die Befürchtung unbegründet, dass die Schmelzstelle des Thermoelementes die Temperatur des Gases nicht annimmt. Die Röhre liess sich so vor dem Spalt aufstellen, dass von dem dünnen Kupferverschluss am

1) Die langwelligen Emissionsmaxima des  $\text{H}_2\text{O}$  können ebenso gut als Hauptmaxima des  $\text{H}_2\text{O}$  angesehen werden, wie das bei  $2,6 \mu$ , weil sie ebenso intensiv oder intensiver sind. Vgl. p. 34..

2) Vgl. Paschen, Wied. Ann. 48. p. 272. 1893 u. 49. p. 55. 1893.

hinteren Ende der Röhre nur geringe Strahlungen zum Bolometer gelangten. Das Spectrum dieser Strahlung allein findet sich Fig. 10 Curve 2 und bezieht sich auf das dunkelroth glühende Rohr, wenn kein Gas hindurchgeleitet wurde. Die Höhe dieser Emission wurde mit besserer Justirung der Röhre noch kleiner. Sie ist übrigens aus dem Verlaufe der  $\text{CO}_2$ -Emissionscurven vor und hinter dem Emissionstreif zu ersehen. Die Flammengase des untergesetzten Bunsenbrenners strichen zu beiden Seiten der Röhre in die Höhe und gelangten nicht vor den Spalt.

Man erhielt bei dieser Anordnung sehr intensive und leidlich constante Emissionen des Gases. Setzte man den berussten Platinstreif dahinter, so konnte die Absorption untersucht werden. Die Untersuchung erstreckte sich auf vier verschiedene Temperaturen der  $\text{CO}_2$ . Bei jeder Temperatur war der Zustand der Gasmasse für die Emission und Absorption der gleiche. Bei zwei verschiedenen Temperaturen unterschieden sich aber diese Zustände durch die verschiedene Dichte des Gases. Die Versuche erstreckten sich auf Temperaturen zwischen  $185^\circ \text{C}$ . und  $500^\circ \text{C}$ . Die Dichte des Gases änderte sich dabei noch nicht ganz im Verhältniss 2:1. Wie wir oben gesehen, änderte sich die Absorption des Hauptmaximum der  $\text{CO}_2$  nicht mehr bedeutend, wenn die 7 cm dicke Schicht um das 4,5fache vergrößert wurde. Aus den Versuchen, die ich jetzt beschreibe, wird hervorgehen, dass die Veränderung der Dichte der 7 cm dicken Schicht auf die Hälfte ebenfalls keine beträchtliche Aenderung in der Absorption und Emission hervorbringt. Oder: die Schicht  $\text{CO}_2$  von 7 cm Dicke und vom Druck einer Atmosphäre verhält sich bezüglich der Emission und Absorption für Temperaturen bis  $500^\circ \text{C}$ . immer nahe wie eine unendlich dicke Schicht  $\text{CO}_2$ .

Es sei zu den Curven noch bemerkt, dass zur Eliminirung von systematischen Temperatur-etc.-Aenderungen abwechselnd die Emissions- und Absorptionscurve beobachtet wurde. Nur, wenn keine zu grossen Aenderungen eingetreten waren, ist die Messung berücksichtigt. An den Curven sind weiter die Temperaturen der  $\text{CO}_2$  in  $^\circ \text{C}$ . angeschrieben, auf welche sie sich beziehen. Diese Temperatur ist vor und nach der Durchmessung der betreffenden Curve beobachtet. Da das Thermo-

element jedesmal wieder entfernt werden musste, und da die Einrichtung nicht getroffen war, es immer wieder genau an die gleiche Stelle zu setzen, so fielen die verschiedenen Temperaturangaben etwas verschieden aus. Die Temperaturmessung erstreckte sich auf die heissesten Theile der im Rohr befindlichen  $\text{CO}_2$ . Diese befanden sich möglichst vorne vor dem Spalt.

#### Resultate.

Das continuirliche Spectrum und das der Absorption der  $\text{CO}_2$  von Zimmertemperatur für diese Anordnung finden sich Fig. 2 Curve 1 und 2. Fig. 8 Curve 1—8 beziehen sich andererseits auf die Emission und Absorption von heisser  $\text{CO}_2$ . Curve 1 und 2 beziehen sich auf eine Temperatur von 185 resp. 180° C. Curve 3 und 4 auf 287° resp. 291°, Curve 5 und 6 auf 377°, Curve 7 und 8 auf 480° C. Der continuirliche Grund in den verschiedenen Absorptionscurven hat verschiedene Intensität, da der Platinstreif höhere Temperaturen annahm, wenn das heisse Gas an ihn heranströmte. Es kommt hierauf für meine Schlüsse nichts an.

Diese Curven sind fehlerhaft in mancher Beziehung. Zunächst ist die *Emission* getrübt durch die Absorption in der Zimmerluft und in verhältnissmässig dicken Schichten kühlerer  $\text{CO}_2$ , welche sich bei meiner Anordnung zwischen den vorzugsweise emittirenden heissesten Theilen und dem Spalt befanden. Hierdurch erscheinen (vergl. p. 16) die Emissionscurven zu niedrig und mit ihren Maximis zu weit nach längeren Wellen gerückt. Der letzte Punkt geht aus einem Vergleich dieser Emissionscurven, mit denen meiner früheren Arbeit hervor, wo der erwähnte Uebelstand wenigstens nicht in dem Grade vorhanden war, wie hier. Das Maximum der Curve 287° liegt hier bei 29° 24', während es in meinen früheren Versuchen bei ca. 29° 26,5' gefunden wurde. Das Maximum der  $\text{CO}_2$  von 500° liegt hier bei 29° 21—22', während es früher bei 24—25° gefunden wurde, vgl. hierzu ferner p. 35, wo gezeigt wird, dass es hier ebenfalls bei 25' erscheint, sobald die kühleren  $\text{CO}_2$ -Schichten nicht vorhanden sind.

Das Maximum der Emission ergab sich jetzt bei gleicher Temperatur um so weiter bei kürzeren Wellen, je näher die heissesten  $\text{CO}_2$ -Schichten in der Röhre dem Spalt lagen. Dies

konnte dadurch etwas variirt werden, dass der erwärmende Brenner unter der Röhre nicht in der Mitte darunter gesetzt wurde, sondern näher dem Spalt. Er befand sich aber bei den wiedergegebenen Curven immer an ungefähr derselben Stelle unter dem Ende der Röhre, welches dem Spalt zugekehrt war. Das hintere Ende der Röhre wurde dann also nicht so stark erhitzt.

Die *Verschiebung des Maximums mit veränderlicher Temperatur* geht aus diesen Curven wieder hervor. Es rückt von 22—24,5'; doch muss diese Verschiebung etwas zu stark ausgefallen sein, weil die eben besprochene Absorption für höhere Temperaturen wohl stärker zur Geltung kommen musste, als für niedere.

Die *Absorptionscurven* ferner sind insofern fehlerhaft, als sie sich eben nicht nur auf die  $\text{CO}_2$ -Schichten beziehen, welche die Hauptemission bewirken, sondern auch auf die Schichten kühlerer und kalter  $\text{CO}_2$  vor und hinter den heissen Schichten und in der Zimmerluft.

#### Discussion der Curven.

Aus den Curven ersieht man Folgendes: Je höher die Temperatur, und je höher die Emission, um so geringer ist das Absorptionsminimum.

Da der continuirliche Grund verschiedene Intensität hatte, gebe ich die *procentige* Absorption in folgender Zusammenstellung wieder:

Temp. °C.	Intensität	
	der Emission in mm	der Absorption in Proc.
17	0	89
183	17,5	77,5
290	60	68,6
377	118,7	36,7
480	261	19

Das Absorptionsminimum verschwindet bei 480°, wo die Emission die (punktirte) continuirliche Curve überragt, nicht. Wir müssen nach dem Vorhergehenden schliessen, und sehen es an der Lage des Absorptionsstreifes, dass es hier herrührt von kalten  $\text{CO}_2$ -Schichten.



Die beobachtete Absorptionscurve setzt sich offenbar aus zwei über einander gelagerten Spectren zusammen, die wir trennen können. Ueber die Energiecurve, welche der Strahlung entspricht, die in der gesammten  $\text{CO}_2$ -Masse, kalter, wie heisser, eine Absorption erfahren hat, lagert sich die Energiecurve der Emission der heissen Schichten  $\text{CO}_2$ , die wir besonders beobachtet haben. Nun sehen wir an den Absorptionscurven bis incl. derjenigen der Temperatur  $377^\circ \text{C}$ . auch nicht die mindeste Erhöhung, welche etwa der darüber gelagerten Emissionscurve entsprechen würde. Wir schliessen, dass von dem Spectrum des continuirlichen Grundes in der  $\text{CO}_2$ -Schicht immer ungefähr ebensoviel absorbirt ist, wie durch die Emission der heissen  $\text{CO}_2$  hätte hinzukommen müssen. Die Strecken auf der Ordinate des Maximums der Emission von diesem Maximum bis zu der Absorptionscurve sind für alle Temperaturen nahe gleich <sup>1)</sup>: d. h. die Absorption ist für alle Temperaturen nahe gleich und zwar wahrscheinlich eine nahezu vollständige, und der übrig bleibende Theil der Energiecurve (die eben bezeichnete Strecke) entspricht wahrscheinlich dem falschen Licht, welches auf den Bolometerstreif fällt (vgl. p. 9). Erst bei  $480^\circ \text{C}$ . steigt die Emission über die Curve des continuirlichen (punktirten) Untergrundes. Die Absorptionscurve erhebt sich hier ebenfalls, und zwar, wie leicht aus der Unreinheit des Spectrums erklärlich, etwas mehr, als die Emissionscurve. Der Grund ist offenbar auch hier falsches Licht, welches auf den Bolometerstreif fällt und hier beim continuirlichen Spectrum mehr beträgt, als beim  $\text{CO}_2$ -Maximum. Die Verbreiterung der Erhöhung der Absorptionscurve nach längeren Wellen entspricht zunehmendem falschen Lichte. Bei fehlerloser Anordnung müsste offenbar diejenige Energiemenge des continuirlichen Spectrums absorbirt werden, welche durch die Fläche der Emissionscurve unterhalb der Curve des continuirlichen Spectrums dargestellt ist. Diejenige Energie der Emissionscurve, welche durch ihre Fläche oberhalb der continuirlichen Curve dargestellt ist, muss einfach an dieser Stelle hinzuaddirt erscheinen. Ueber die Bedingungen, unter denen die Emission über die continuirliche Curve hinausragt, und über die Schlüsse,

1) Wegen der vielen Fehlerquellen ist diese Gleichheit nicht besonders ausgefallen.

die hieran zu knüpfen sind, soll sofort nachher die Rede sein. Vorher sei noch auf die Lage der Maxima der Emission und Absorption zu einander hingewiesen.

**Lage der Emissions- und Absorptionsmaxima zu einander.**

Emissionsmaximum und Absorptionsmaximum entsprechen bei niedriger Temperatur nahe gleichen Temperaturen. Je höher die Temperatur der Emission wird, einer um so tieferen Temperatur entspricht nach den gegebenen Erörterungen der übrig bleibende Absorptionsstreif. Während das Maximum der Emission mit steigender Temperatur nach längeren Wellen rückt, verschiebt sich das der Absorption mit fallender Temperatur nach kürzeren Wellen (von 27 bis 28'). Die bezeichneten Maxima entfernen sich mit steigender Temperatur des Röhreninhaltes voneinander, bis bei 480° sogar ein Absorptionsspectrum entsteht, in welchem eine heisse (helle) Bande bei 29° 20' und eine kühle Bande bei 29° 28' vorhanden ist. Es ist dies wohl der augenfälligste Beweis, der aus meinem Beobachtungsmaterial für meine Behauptung zu erbringen ist, dass kalte CO<sub>2</sub> schnellere Aetherschwingungen auslöst, als heisse.

**Folgerungen aus dem Kirchhoff'schen Gesetz bez. der Intensitäten der Emission des Gases und eines schwarzen Körpers.**

Es fragt sich nun, bei welcher Temperatur die Emission heisser CO<sub>2</sub> die Energiecurve des Russes von bestimmter Temperatur gerade berührt. Die Einrichtung war nicht so getroffen, dass ich die Temperatur des berussten Platinstreifs, der zu diesen Versuchen gedient hatte, bestimmen konnte. Eine einfache Anwendung des Kirchhoff'schen Satzes er giebt indessen die Antwort auf diese Frage.

Wir haben eben Gründe dafür kennen gelernt, dass sich die betrachtete CO<sub>2</sub>-Schicht für die Wellenlänge ihres Hauptabsorptionsmaximums fast wie eine unendlich dicke Schicht CO<sub>2</sub> verhält, d. h. dass ihr Absorptionsvermögen für diese Wellenlänge nahe gleich 1 ist. Dann muss nach Kirchhoff's Satze offenbar für diese Wellenlänge die Intensität ihrer Emission gleich sein der Intensität der Strahlung eines absolut schwarzen Körpers für dieselbe Wellenlänge und Temperatur. Dies habe ich durch einige Versuche geprüft.

**Versuchsordnung.**

Das vierfache Platinblech <sup>1)</sup>, welches ich in einer früheren Arbeit benutzt hatte, um das Stefan'sche Gesetz für die Gesamtemission zu prüfen, und dessen Temperatur sich auf thermoelectrischem Wege ergab, wurde berusst und möglichst genau an die Stelle gesetzt, wo sich der vordere Spalt der Absorptionsröhre befunden hatte. Der Platinstreif hatte ungefähr die Breite dieses Spaltes, die ungefähr genügte, um das Prisma ganz mit der Strahlung zu bedecken. Das Prisma wurde also von der Strahlung dieses Russstreifens ungefähr im gleichen Masse bedeckt, wie vorher von der Strahlung des Gases. Man nahm nun die Spectren des Russes in der Nähe des Absorptionsstreifens für verschiedene Temperaturen zwischen 100 und 500° C. auf und zwar so, dass es möglich war, die Absorptionslücke, die vom CO<sub>2</sub>-Gehalt der Luft herrührt, auszufüllen. Ebenso beobachtete man noch eine Reihe von Emissionscurven der CO<sub>2</sub> in der oben beschriebenen Weise. Diese beiden Arten von Curven gebe ich hier der Kürze wegen nicht wieder. Man interpolirte nun aus den Russcurven die Intensitäten für die den CO<sub>2</sub>-Maximen entsprechenden Wellenlängen und trug sie als Function der Temperaturen auf. Ebenso zeichnete man eine Curve für die Intensität der CO<sub>2</sub>-Emission in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Bei den Emissionscurven der CO<sub>2</sub> wurde die Intensität des continuirlichen Untergrundes nicht in Abzug gebracht, weil diese vorzugsweise von dem hinteren Kupferverschluss herrührte und nach dem Vorhergehenden im Gase wieder absorbtirt wurde.

**Resultat dieser Versuche.**

Die zwei Curven finden sich Fig. 9 mit den berechneten Punkten. Curve 1  $\odot \dots \odot$  entspricht dem CO<sub>2</sub>-Maximum Curve 2 — der entsprechenden Wellenlänge des Russspectrums. Die Curve, welche die Abhängigkeit der Intensität des CO<sub>2</sub>-Maximum von der Temperatur darstellt, liegt unterhalb derjenigen, welche die Intensität derselben Wellenlänge des Russspectrums darstellt. Es war auch gar nicht anders zu erwarten. Denn 1. verhält sich die 7 cm dicke CO<sub>2</sub>-Schicht

1) F. Paschen, Wied. Ann. 49. p. 50. 1893.

noch nicht völlig wie eine unendlich dicke Schicht. 2. ist bei der Russcurve die an dieser Stelle liegende Absorption der Zimmerluft eliminiert, während bei der  $\text{CO}_2$ -Curve nicht nur diese, sondern noch wahrscheinlich erhebliche Absorptionen vorhanden waren, die von kälteren  $\text{CO}_2$ -Schichten herrührten, die sich zwischen dem heissen emittirenden Gase und dem Spalt befanden. Hierdurch musste die Intensität zu gering erscheinen. 3. fiel bei dem continuirlichen Spectrum der Russcurven an der fraglichen Spectralstelle mehr Licht von benachbarten Wellenlängen auf den Bolometerstreif, als bei der steil zu beiden Seiten abfallenden Emissionscurve der  $\text{CO}_2$ . Die Russcurve musste also auch aus diesem Grunde zu hoch erhalten werden. Bei der verhältnissmässig rohen Anordnung meiner Versuche war wohl eine bessere Uebereinstimmung mit der Folgerung aus dem Kirchhoff'schen Satze kaum zu erwarten.

**Schlüsse aus diesen Versuchen bez. der Abhängigkeit der Intensität der Banden von der Temperatur.**

Wir schliessen nicht nur, dass bei gleicher Temperatur der  $\text{CO}_2$  und des Russes die Intensität der Emissionscurve der 7 cm dicken  $\text{CO}_2$ -Schicht sich der Intensität der entsprechenden Spectralstelle des Russes nähert, sondern weiter, dass das Gesetz, welches die Abhängigkeit dieser Emission von der Temperatur regelt, für die 7 cm dicke  $\text{CO}_2$ -Schicht ungefähr dasselbe ist, wie für die gleiche Wellenlänge des Russspectrums. Auch dies Letztere ergibt sich unmittelbar aus Kirchhoff's Satze. Diese letzte Folgerung ist bemerkenswerth im Hinblick auf die Versuche, die Temperatur der Sonne aus Versuchen über die Gesamtstrahlung zu extrapoliren. Selbst wenn die Sonne ein gasförmiger Körper ist, wird es bei den grossen Dimensionen derselben ohne weiteres erlaubt sein, die Strahlungsgesetze, die für feste Körper aufgestellt sind, auf ihre Strahlung anzuwenden.

**Schlüsse bez. der Intensitätsverhältnisse der Linien im Spectrum eines Gases von unendlicher Schichtdicke.**

Merkwürdig ist bei dieser  $\text{CO}_2$ -Emission der Umstand, dass bereits so dünne Schichten  $\text{CO}_2$  sich für diesen Emissionsstreif wie unendlich dicke Schichten verhalten. Für den anderen

Absorptionsstreif der  $\text{CO}_2$  und die des Wasserdampfes ist dies nicht der Fall, wie oben p. 11 auseinandergesetzt ist. Bei ihnen nahm die Absorption noch beträchtlich zu, wenn man die Dicke der Schicht von 7 cm auf 33 cm steigerte. Da es für jeden dieser Absorptionsstreifen aber offenbar eine mehr oder weniger dicke Schicht geben muss, welche hier ebenfalls alles Licht auslöscht, und für welche die Emission an Intensität der eines schwarzen Körpers von gleicher Temperatur für die gleiche Wellenlänge gleich kommt, so folgt das Resultat, dass die Emissionslinien oder -Banden des Spectrums einer unendlich dicken Gasschicht ihrer Intensität nach ein einfaches Gesetz befolgen. Die Intensitätsmaxima dieser Linien berühren alle die Energiecurve des Russes, der gleiche Temperatur hat, wie das Gas. In praxi wird dazu nicht eine unendlich dicke Schicht nöthig sein; bei den Gasen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  genügt z. B. sicher eine Schicht von einem oder wenigen Metern. Dieser Satz<sup>1)</sup> ist sicher soweit richtig, wie das Kirchhoff'sche Gesetz, da er ja nur eine einfache Folgerung desselben ist. Er gilt für jede Temperaturemission.

**Ueber die Folgerungen, welche Zöllner und Wüllner aus dem Kirchhoff'schen Gesetz gezogen haben.**

Es fragt sich indessen, ob die Linien einer dünnen Gasschicht noch als Linien vorhanden sind, wenn die Schicht unendlich dick wird. Diese Frage ist nach dem, was man bisher über die Absorption weiss, nicht zu beantworten. Sind doch Zöllner und Wüllner zu dem Schlusse gelangt, dass ein Gas bei unendlich grosser Schichtdicke ein continuirliches Spectrum aussende. Das continuirliche Spectrum soll durch Verbreiterung der Linien mit wachsender Schichtdicke entstehen.

Die Schlussweise von Zöllner und Wüllner<sup>2)</sup> beruht auf folgender Annahme: Für alle Körper, welche wir kennen, ist das Absorptionsvermögen für irgend eine Wellenlänge nie gleich 0. Daraus folgt natürlich, dass eine unendlich dicke

1) Kövesligethy, Grundzüge einer theor. Spectralan. p. 204, Halle 1890, stellt eine ähnliche Beziehung zwischen den Intensitäten der charakteristischen Linien eines Gasspectrums und dem continuirlichen Spectrum auf, welches gleichzeitig mit den Linien erscheint.

2) Vgl. H. Kayser, Spectralanalyse. Berlin 1883. p. 149—152; Zöllner, Pogg. Ann. **142**, p. 88. 1871; Wüllner, Wied. Ann. **8**, p. 390. 1879.

Schicht aller Körper für jede Wellenlänge alles Licht, was durch sie geht, absorbiert, mithin in der Emission das Spectrum des absolut schwarzen Körpers gleicher Temperatur aussendet d. h. ein continuirliches.

Es ist bisher nicht gelungen, den Vordersatz dieser Schlussfolgerung zu prüfen. Ich habe versucht, diese Lücke auszufüllen, soweit es meine Apparate gestatteten.

**Die Absorption der  $\text{CO}_2$  für Wellenlängen, bei denen ihre Maxima nicht liegen, ist Null.**

Es genügt offenbar, im Spectrum eine Stelle zu finden, wo die  $\text{CO}_2$  in grossen Schichten nichts absorbiert, um die Wüllner'sche Folgerung mit Sicherheit widerlegt zu haben. Solche Stellen im  $\text{CO}_2$ -Spectrum zu finden, ist ausserordentlich leicht. Das ganze Spectrum mit Ausnahme der nächsten Umgebung der bezeichneten Emissionsmaxima hat die verlangte Eigenschaft. Zum Beweise will ich 3 Messungen hier mittheilen. Es befand sich die 33 cm lange Absorptionsröhre vor dem Spalt, und dahinter eine kleine Glühlampe<sup>1)</sup>, die von Accumulatoren gespeist wurde. Durch die Absorptionsröhre liess sich, ohne dass sonst etwas geändert wurde,  $\text{CO}_2$  oder Luft blasen. Man beobachtete unmittelbar hinter einander den Bolometer-Ausschlag für irgend eine Wellenlänge 1. bei Luft-, 2. bei  $\text{CO}_2$ -, 3. nochmals bei Luft-Füllung.

Es ergaben sich bei einer Minimalablenkung von  $31^\circ 2,2'$  (Maximum der Glühlampenstrahlungscurve) folgende Galvanometerausschläge, von denen jeder das Mittel aus 6 Einzelausschlägen war und einen wahrscheinlichen Fehler von ca. 0,15 mm hatte. Absorptionsrohr gefüllt

mit Luft 408,9 mm, Mittel für Luft:

„  $\text{CO}_2$  407,3 „ 407,4 mm.

„ Luft 405,9 mm.

Da hier eine zwar constante, aber beträchtliche Abnahme der Ausschläge vorhanden war, habe ich noch weitere Reihen beobachtet. Die Spectralstelle war bei  $31^\circ 0,1'$

mit Luft 341,5, Mittel für Luft:

„  $\text{CO}_2$  341,85, 341,95

„ Luft 342,4.

1) Der berusste Platinstreif kühlt sich ab, wenn das Gas aus der Röhre gegen ihn strömt, daher ist hier die Glühlampe benutzt.



Ein anderer Versuch ergab für dieselbe Spectralstelle zu anderer Zeit:

mit  $\text{CO}_2$  341,85 Mittel für  $\text{CO}_2$ :  
 „ Luft 341,55 341,39.  
 „  $\text{CO}_2$  340,93.

Die Ausschläge für Luftfüllung stimmen in den 3 Reihen bis auf 0,1—0,16 mm mit denen für  $\text{CO}_2$ -Füllung überein, d. h. innerhalb der Messungsfehler. Aus den Zahlen geht hervor, dass  $\text{CO}_2$  von 33 cm Dicke, welche alles Licht von der Spectralstelle  $\delta = 29^\circ 28'$  absorbiert, solches von der Wellenlänge bei  $\delta = 31^\circ 2,2'$  oder  $0,1'$  sicher nicht um mehr als  $1/4000$  seiner Intensität vermindert, d. h. bis auf diesen Betrag absorbieren 33 cm Zimmerluft und  $\text{CO}_2$  an diesen Stellen gleich. Es muss als unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass solche Absorptionen, wenn sie vorhanden wären, gleich sind<sup>1)</sup>; wahrscheinlicher ist, dass beide 0 sind.

Berechnen wir hiernach eine untere Grenze der Dicke der  $\text{CO}_2$ -Schicht, die nöthig wäre, um an diesen Stellen 90 Proc. zu absorbieren, indem wir annehmen, dass  $1/4000$  der Intensität bei 33 cm Schichtdicke absorbiert werden, so ergibt sich für die Schichtdicke  $x$ . 33 cm offenbar die Absorption:

$$1 - \left(1 - \frac{1}{4000}\right)^x$$

des durchtretenden Lichtes. Diese soll gleich 0,9 sein. Es berechnet sich daraus  $x = 9174$  und als Schichtdicke 3,0275 km, oder das  $302750/7 = 4250$ fache derjenigen Schicht, welche für die Spectralstelle  $29^\circ 28'$  mindestens dieselbe Absorption ergibt. Könnte man die Genauigkeit der Intensitätsmessung noch erheblich steigern, so ist wohl nicht zu zweifeln, dass sich die so berechnete Schichtdicke entsprechend vergrößern würde; d. h. dass die Absorption der  $\text{CO}_2$  für diese Spectralstelle 0 ist.

**Die Absorptionstreifen der Gase verbreitern sich nicht mit der Schichtdicke.**

Die Thatsache, dass die  $\text{CO}_2$  an Spectralstellen, wo ihre Absorptionstreifen nicht liegen, eine Absorption ausübt, die

1) In Folge der Feuchtigkeit der Luft können hier indessen doch geringe und beidemale gleiche Absorptionen vorhanden gewesen sein.

innerhalb der Beobachtungsfehler 0 ist, steht im Einklang mit derjenigen, dass sich die Breite des fraglichen Absorptionsstreifens mit wachsender Schichtdicke nicht vergrößert. Dies geht aus folgender Zusammenstellung hervor: Nehmen wir als obere Grenze an, dass 0,1 Proc.  $\text{CO}_2$  in der Zimmerluft enthalten sind, so entsprechen die 80 cm Zimmerluft, welche die Strahlung der Curve 1 Fig. 2 zu durchsetzen hatte, einer Schichtdicke von  $80/1000 = 0,08$  cm  $\text{CO}_2$  von Atmosphärendruck.

Breite und Tiefe des Absorptionsstreifens kalter  $\text{CO}_2$  bei  $29^\circ 28'$  bei verschiedener Schichtdicke.

Schichtdicke in mm	Breite	Absorption im Maximum
0,8 <sup>2)</sup>	von $29^\circ 15'$ bis $29^\circ 40'$	26—32 Proc.
3 <sup>1)</sup>	12' 40'	55 Proc.
70	12' 40'	87—89 Proc.
330	12' 40'	90 Proc.

Das Maximum lag für diese verschiedenen Schichtdicken immer bei  $29^\circ 28,2'$  (vgl. p. 17).

Für die Linienspectra folgt aus dem Vorstehenden, dass mit wachsender Dicke der Gasschichten in der Emission nur die Linien heller werden, aber sich i. A. nicht über das ganze Spectrum verbreitern können. Man mag so viele Bunsenflammen hintereinander stellen, wie man will, man wird nie einen breiteren oder höheren Emissionsstreifen bei  $4,8\mu$  erhalten, als ihn eine einzige, einige Decimeter dicke Flamme erzeugt.

Analog können die Absorptionslinien nur dunkler werden, aber sich nicht über das ganze Spectrum verbreitern. Die Absorptionslinien der gewiss sehr dicken Sonnenatmosphäre erscheinen uns ebenso schmal, wie die Emissionslinien dünner Gasschichten, welche wir im Laboratorium untersuchen. Was hier über die Schichtdicke gesagt ist, gilt natürlich i. A. nicht ohne Weiteres für die Gasdichte<sup>2)</sup>.

1) Strom aus einer Platinröhre von 2 mm innerem Durchmesser.

2) Vgl. H. Kayser, Wied. Ann. 42. p. 310. 1891. Die  $\text{CO}_2$  der Zimmerluft steht unter einem Partialdruck von ca.  $\frac{1}{1000}$  Atm. Es mag dies der Grund sein, weshalb die Breite des Absorptionsstreifens für sie ein wenig schmaler war.

Folgerung aus den bisherigen Erörterungen bez. der Emission des Wasserdampfes bei 500°. Darstellung dieser Emission.

Im Anschlusse an die Schlüsse über die Intensitätsverhältnisse der Linien einer unendlich dicken Gasschicht möchte ich noch einen Versuch besprechen, bei dem sich ihre Richtigkeit zeigte. Die langwelligen Emissionsmaxima des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes ergaben sich bei dem 3 mm dicken, 1000° heissen  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfstrom, den ich in meiner früheren Arbeit herstellte, im Verhältniss zu dem Maximum bei  $2,7\mu$  ausserordentlich klein, während sie in der Absorption sogar noch stärker waren. Das Spectrum eines festen Körpers von 1000° hat bei  $2,7\mu$  eine viel grössere Energie, als bei  $8\mu$ . Weiter zeigte sich, dass die Tiefe dieser Absorptionen mit wachsender Schichtdicke noch zunahm und zwar mehr bei dem Maximum  $2,7\mu$ , als bei den lang welligen  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionen. Es war demnach zu erwarten, dass man die  $\text{H}_2\text{O}$ -Emission bei dickeren Schichten viel stärker erhalten müsste, und dass z. B. bei einer 7 cm dicken Schicht die Emission der lang welligen  $\text{H}_2\text{O}$ -Maxima schon an Höhe der eines gleich temperirten schwarzen Körpers nahe kommen musste.

In analoger Weise, wie früher für die Untersuchungen der Emission dickerer  $\text{CO}_2$ -Schichten, erhitze ich die 7 cm lange Absorptionsröhre auf ca. 500°C, leitete Wasserdampf ein und nahm dann sein Spectrum auf. Es findet sich in Fig. 10 Curve 1. Curve 2 stellt die Emission des Rohres dar, wenn kein Gas hineingeleitet wurde: also das Spectrum der Energie, die vorzugsweise von den hinteren Flächen des Rohres herkam.

Wir sehen unsere Erwartung erfüllt. Das Maximum bei 30° 28' ist 139 mm hoch, während es bei einem 500° heissen und 3 mm dicken  $\text{H}_2\text{O}$ -Strome höchstens et. par. 20 mm hoch wurde. Die langwelligen Emissionsmaxima aber erreichen die Höhe von 66 resp. 87 mm, sind also halb so hoch, wie das erste Maximum, während sie bei dem 3 mm breiten 1000° heissen  $\text{H}_2\text{O}$ -Strom ca. 6 mal geringere Intensität, als dieses haben. Die Höhe dieser Maxima ist ferner nahe gleich der des Spectrum von 500° heissem Russ bei gleicher Wellenlänge. Bei 28° 13', wo das  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfspectrum die Inten-

sität 87 mm hat, erzeugt Russ von  $500^{\circ}$  cet. par. einen Galvanometerausschlag von ca. 110 mm.<sup>1)</sup> Vgl. p. 29.

Bei  $29^{\circ} 25'$  erscheint das  $\text{CO}_2$ -Maximum, während es bei der Füllung des Rohres mit  $\text{CO}_2$  und gleicher Temperatur des Rohres bei  $29^{\circ} 21' - 22'$  erschien, je nachdem mehr oder weniger dicke kühlere Schichten zwischen der heissesten Schicht und dem Spalt sich befinden. Bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Füllung fehlt die einseitige Absorption, weil die kühleren  $\text{CO}_2$ -Schichten dort fehlen. Für den  $\text{CO}_2$ -Strom von 3 mm Dicke und  $500^{\circ}$  C. lag das Maximum ebenfalls bei ca.  $29^{\circ} 25'$  vgl. p. 25.

#### Die Absorption des Sauerstoffes und Stickstoffes.

Für Luft und Sauerstoff habe ich mich vergebens bemüht, Absorptionslinien zu erhalten. Dies befindet sich im Einklang mit dem Scheitern der Versuche, bei ihrer Erhitzung eine Emission zu erhalten.

Es ist aber nach dem Vorhergehenden auch gar nicht zu erwarten, dass solche Versuche Erfolg haben, wenn diese Gase Emissionen besitzen, die sich denjenigen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ähnlich verhalten: 1) bei der Emission nicht, weil im Spectralapparate dicke Schichten dieser Gase vorhanden sind; haben sie ähnliche Banden, wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , so müssen diese in diesen Schichten wieder absorbiert werden, sodass man von ihnen nichts mehr wahrnehmen kann.

2. Bei der Absorption erhält man nichts, weil in den dicken Gasschichten des Spectralapparates möglicherweise schon soviel absorbiert wird, dass das Hinzufügen von einer oder mehreren solchen Schichten nichts Merkliches mehr ausmacht.

Allein wir müssen diese Muthmaassungen sofort einschränken; denn im Spectrum eines festen Körpers habe ich ausser den  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionen keine weiteren Absorptionsstreifen mit Sicherheit entdecken können. Und doch müssten sie sich wie der  $\text{CO}_2$ -Gehalt und der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der Zimmerluft in diesem Spectrum documentiren.<sup>2)</sup>

1) Bei  $\delta = 27^{\circ} 4'$  sind diese Intensitäten für  $\text{H}_2\text{O}$  66, für Russ ca. 80; bei  $\delta = 30^{\circ} 28'$  dagegen für  $\text{H}_2\text{O}$  139 für Russ 320 mm.

2) Die Absorptionslinien des N und O sind also, wenn sie existiren, jedenfalls cet. par. viel schwächer, als die der  $\text{CO}_2$  und des  $\text{H}_2\text{O}$ . Für die Banden A und B des Sauerstoffspectrums ist dies bekannt.

Ich muss daher meine Ansicht, die ich in meiner früheren Arbeit aussprach, dass auch diese Gase durch genügend hohe Temperatur, dicke Schichten etc. zur Emission zu bringen sein müssten, dahin modificiren, dass man ohne *erhebliche* Steigerung der Temperatur resp. der Schichtdicke schwerlich etwas erreichen wird.

#### Erklärung der Figuren.

Fig. 1: Die Form der Absorptionsröhren p. 3.

Fig. 2 Curve 1: Spectrum eines berussten Platinstreifes von ca.  $450^{\circ}\text{C}$ ., dessen Strahlung insgesamt 83 cm Zimmerluft durchsetzt hat p. 4. Curve 2: Spectrum derselben Energiequelle von etwas geringerer Temperatur, wenn eine ca. 7 cm lange Kohlensäureschicht eingeschaltet wird p. 8. Curve 3: Spectrum eines Eisenbleches von ca.  $400^{\circ}\text{C}$ ., welches durch eine ca. 7 cm dicke Schicht Wasserdampf von  $100^{\circ}\text{C}$ . strahlt p. 11.

Fig. 3: wie Fig. 2 Curve 3, nur ist die Wasserdampfschicht hier 83 cm dick p. 11.

Fig. 4: dient zum Nachweiss, dass bei  $30^{\circ} 30'$  auch ein  $\text{CO}_2$ -Maximum vorhanden ist p. 12.

Berusstes Platinblech. Mit Glas und Fluorit geschlossene Röhre von 133,5 mm Länge.	} Curve 1: evacuirte Röhre. „ 2: mit trockner $\text{CO}_2$ gefüllte Röhre.
Nicht berusstes Platinblech von $500-600^{\circ}\text{C}$ . Offenes 7 cm langes Absorptionsrohr.	
	„ 3: Wasserdampf } in der von $100^{\circ}$ } Röhre.
	„ 4: ungetrocknete $\text{CO}_2$

Fig. 5 Curve 1: Emission der  $\text{CO}_2$  im Bunsenbrenner bei  $29^{\circ} 10'-40'$ . Curve 2: dieselbe Strahlung durch eine 7 cm dicke Schicht  $\text{CO}_2$  gesichtet p. 25.

Fig. 6: Emission der Knallgas- (Wasserstoff-Sauerstoff)-Flamme p. 16.

Fig. 7 Curve 1: berusstes Platinblech strahlt durch 2 Glasplatten von je 0,05 mm Dicke. Curve 2: dasselbe, aber zwischen den Glasplatten eine Schicht flüssigen Wassers von ca.  $\frac{1}{80}$  mm Dicke p. 20.

Fig. 8:  $\text{CO}_2$  im 7 cm langen, offenen Absorptionsrohr, welches erhitzt wird. Die Curven mit ungeraden Nummern sind die der Emission dieser  $\text{CO}_2$ . Diejenigen senkrecht darüber mit geraden Nummern sind die entsprechenden Absorptionscurven, welche entstehen, wenn die Strahlung eines berussten ca.  $400-500^{\circ}\text{C}$ . heissen Platinstreifes durch die heisse  $\text{CO}_2$ -Schicht auf den Spalt fällt. An den Curven sind die Temperaturen der  $\text{CO}_2$  angeschrieben. Die Temperatur des Platinstreifes variierte etwas. Die Curven sind so dargestellt, wie sie beobachtet sind p. 23.

Fig. 9: Die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur. Curve 1: des  $\text{CO}_2$ -Maximums, welches von einer 7 cm dicken  $\text{CO}_2$ -Schicht emittirt wird. Curve 2: der dem  $\text{CO}_2$ -Maximum entsprechenden Wellenlänge des Spectrums eines berussten Platinstreifes p. 28.

Fig. 10 Curve 1: Emission einer Wasserdampfschicht von 7 cm Länge

aber einer Temperatur von  $500^{\circ}\text{C}$ . Curve 2: Spectrum der Röhre, in der der Wasserdampf der Curve 1 sich befand, wenn kein Dampf oder Gas eingeleitet wurde p. 34.

#### Zusammenfassung der Resultate.

Die Absorptionsstreifen von Kohlensäure von Zimmertemperatur und  $100^{\circ}$  heissem Wasserdampf liegen in denselben Spectralbereichen, wie die entsprechenden Emissionsstreifen bei höherer Temperatur dieser Gase.

Das Intensitätsmaximum der meisten dieser Streifen verschiebt sich, und zwar i. A. mit wachsender Temperatur nach längeren Wellen; doch findet sich für ein Wasserdampfmaximum eine starke Verschiebung im entgegengesetzten Sinne.

Die  $\text{CO}_2$  hat ausser dem starken Maximum noch ein schwächeres, welches in grösster Nähe eines Wasserdampfmaximum liegt.

Die Intensität der Absorptionsstreifen dieser Gase ist sehr gross. Für den Haupt- $\text{CO}_2$ -Streifen löscht bereits eine 7 cm dicke Schicht  $\text{CO}_2$  fast alles Licht der betreffenden Wellenlänge aus.

Schon die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Mengen, die in einer 83 cm dicken Schicht Zimmerluft enthalten sind, genügen, um die Absorptionsstreifen scharf zum Vorschein zu bringen.

Diese, bisher nicht beachtete Thatsache ist eine Quelle von Fehlern für frühere Arbeiten gewesen: so z. B. für Ångström's Bestimmung der Absorption der  $\text{CO}_2$ ; wahrscheinlich auch für die Bestimmung der Dispersionscurve des Flussspathes von Rubens und Snow; ferner für die Versuche, die Abhängigkeit der Gesamtemission eines festen Körpers von der Temperatur zu bestimmen.

Die dargestellten Absorptionen der  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  finden sich alle in Langley's Sonnenspectrum als terrestrische Banden. Aus dem Vergleich der von mir dargestellten Absorptionen der  $\text{CO}_2$  mit denjenigen von Ångström folgt, dass die von mir benutzte Anordnung (Hohlspiegel) ein ca. fünfmal reineres Spectrum liefert, als die von Ångström (Linsen) benutzte. Seine entsprechenden Absorptionscoefficienten müssen mindestens verdoppelt werden.

Die Hauptemissionsmaxima der Gase erscheinen wegen der Verschiebung mit der Temperatur und wegen des Vor-



handenseins von kühleren Gasschichten zwischen dem heissen Gas und dem Bolometerstreif etwas zu niedrig und etwas zu weit nach längeren Wellen gerückt.

Ein Haupt-Absorptionsstreif des flüssigen Wassers entspricht einem Haupt-Absorptions- und Emissionsstreif des gasförmigen. Aber die Absorption des flüssigen Wassers reicht weiter nach längeren Wellen.

Eine  $\text{CO}_2$ -Schicht von 7 cm Dicke und Atmosphärendruck verhält sich in der Emission und Absorption ihres Hauptmaximums für Temperaturen zwischen  $17^\circ$  und  $500^\circ \text{C}$  fast wie eine unendlich dicke Gasschicht. Die Emissionsbande erreicht fast die Höhe der Russcurve gleicher Temperatur. Die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur ist, die gleiche, wie bei der betreffenden Wellenlänge eines schwarzen Körpers.

Die  $\text{CO}_2$  absorbiert in einer Schicht von 33 cm an Spectralstellen, an welchen ihre Streifen nicht liegen, innerhalb meiner Fehlergrenzen ( $1,5/4000$  der durchfallenden Energie) nichts.

Der Hauptabsorptionsstreif der  $\text{CO}_2$  verbreitert sich nicht mit wachsender Schichtdicke.

Daher ist die Zöllner-Wüllner'sche Anschauung, dass die Emission der Gase mit wachsender Schichtdicke ein continuirliches Spectrum ergiebt, unrichtig.

Vielmehr werden nach Kirchhoff's Gesetz die Emissionslinien des Gases mit wachsender Schichtdicke nur heller, bis sie die Intensität der betreffenden Stelle des Spectrums eines „absolut schwarzen“ Körpers gleicher Temperatur erreichen. Dies gilt nur unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes, also für jede „Temperaturemission“. Die vorstehenden Ueberlegungen geben zur Darstellung eines intensiven Spectrums von nur  $500^\circ$  heissem Wasserdampfe Veranlassung.

Für Sauerstoff und Stickstoff in Schichten von einigen Decimetern Dicke und unter Atmosphärendruck sind keine Absorptionsstreifen erhalten.

Hannover, November 1893.

## 2. *Notiz über die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes von der Emission; von F. Paschen.*

Das Kirchhoff'sche Gesetz  $E = e A$  bedeutet, dass das Emissionsvermögen  $E$  einer Materie gleich dem Emissionsvermögen  $e$  eines absolut schwarzen Körpers von gleicher Temperatur multiplicirt mit dem Absorptionsvermögen  $A$  der betrachteten Materie ist. Alle drei Grössen  $E$ ,  $e$ ,  $A$  beziehen sich auf die gleiche Wellenlänge.

Man hat früher den Parallelismus zwischen der Emission und Absorption als Beweis für die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes angeführt. Aber dieser Parallelismus ist nicht eine nothwendige Bedingung für seine Gültigkeit, sondern lässt sich aus der Resonanz ableiten, also unabhängig vom Kirchhoff'schen Gesetze, etwa wie es von Stokes geschehen ist.

Ich habe nun kürzlich<sup>1)</sup> aus dem Kirchhoff'schen Satze eine einfache Eigenschaft der Intensitäten der Linien eines Gasspectrum abgeleitet: die Emissionslinien einer unendlich dicken Gasschicht müssen gleiche Intensität haben, wie das continuirliche Spectrum eines absolut schwarzen Körpers gleicher Temperatur für dieselbe Wellenlänge. Dieser Satz muss richtig sein, solange das Kirchhoff'sche Gesetz Gültigkeit hat. Andererseits muss die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes bestritten werden, wenn der genannte Satz nicht gilt.

Das Kirchhoff'sche Gesetz ist abgeleitet aus der Annahme, dass die Emission, sowohl des Gases, wie des schwarzen Körpers, durch die Wellenlänge und die Temperatur vollständig bestimmt sei, also bei gleicher Wellenlänge nur allein von der Temperatur abhängt. Mithin muss der obige Satz für jede Emission gelten, die durch die Temperatur allein bedingt ist. Umgekehrt bedeutet seine Gültigkeit auch, dass man es sehr wahrscheinlich mit einer reinen Temperaturstrahlung zu thun hat. So folgt aus den l. c. p. 28 erörterten Versuchen, dass die Kohlensäureemission eine Temperaturstrahlung ist.

1) F. Paschen, Vorhergehender Aufsatz p. 28.

Von dem obigen Satze können nun in zweifacher Hinsicht Abweichungen angenommen werden.

Man kann sich erstens den Fall vorstellen, dass die Intensität der Linien trotz unendlicher Schichtdicke kleiner sei, als die der entsprechenden Wellenlänge des Spectrum des absolut schwarzen Körpers. Dass dieser Fall möglich ist, dafür sind keine Thatsachen bekannt.

Zweitens kann eine Gaslinie eine grössere Intensität haben, als das Spectrum des schwarzen Körpers für dieselbe Wellenlänge. Das Leuchten des Gases ist dann nicht durch die Temperatur allein hervorgebracht. Hr. E. Wiedemann<sup>1)</sup> fasst solche Emissionen unter der Bezeichnung „Luminiscenz“ zusammen. Für sie gilt das Kirchhoff'sche Gesetz also nicht, während ein Parallellgehen der Emission und Absorption trotzdem vorhanden sein kann, resp. muss.

Um solche irregulären Emissionen von der regulären (Temperatur-) Emission zu unterscheiden, scheint mir der oben angegebene Satz recht brauchbar. Veranlasst durch Gespräche mit Hrn. Prof. H. Kayser möchte ich ihn in dieser Beziehung hier noch etwas näher besprechen.

Es lässt sich z. B. mit seiner Hülfe leicht beweisen, dass das Leuchten des Na-Dampfes in der Bunsenflamme wahrscheinlich nicht allein eine Temperaturemission ist; ebenso, dass die Emission der im galvanischen Lichtbogen befindlichen Dämpfe ebenfalls keine reguläre Emission sein kann; dass mithin für diese Emissionen das Kirchhoff'sche Gesetz nicht gelten kann.

Bezüglich des Na-Dampfes habe ich folgenden Versuch gemacht: Ich habe mit dem Spectrobolometer die Intensität der *D*-Linien des im Bunsenbrenner (1450—1500°) glühenden Na-Dampfes mit der Intensität der gleichen Wellenlänge des Spectrum von 1470° heissem Platin verglichen und die Unreinheit der Spectren für beide Fälle gebührend berücksichtigt.

Eine recht helle, mit zwei Salzperlen versehene entleuchtete Bunsenflamme gab für die *D*-Linien einen Galvanometerausschlag von ca. 20 mm Scalentheilen, das bezeichnete

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**. 215. 1888.

Platinspectrum einen solchen von 300<sup>1)</sup> mm. Russ gleicher Temperatur würde an dieser Spectralstelle nach Versuchen, die ich hier nicht angeben kann, wahrscheinlich einen nahezu gleichen Ausschlag hervorbringen. Das Prisma war von der Strahlung des Na-Lichtes ganz und von der des Platinstreifens sicher mehr als  $\frac{3}{4}$  bedeckt. Wir können demnach als obere Grenze für die Platinstrahlung 400 mm einführen. Andererseits ist der Ausschlag 20 mm eine untere Grenze für die Intensität der *D*-Linien, weil die Dampfschicht nicht als unendlich dick betrachtet werden kann.

Nehmen wir als obere Grenze an, dass jede der *D*-Linien 10 Å.-E. breit sei, so bedeckte den Bolometerstreif als Licht der *D*-Linien das von 16 Å.-E., weil der Abstand der zwei Linien 6 Å.-E. beträgt.

Beim continuirlichen Platinspectrum andererseits erhält der Bolometerstreif Licht von allen Wellenlängen, deren Bilder noch auf ihn fallen. Seine scheinbare Breite, sowie die des Bildes einer Linie betrug ca. 7,5' im Spectrum. Der Spectralbereich von 7,5' umfasst in der Umgebung der *D*-Linien bei meiner Anordnung 680 Å.-E. Wegen des geradlinigen Verlaufes der Energiecurve in diesem Spectralbereiche können wir annehmen, dass das Licht dieser sämtlichen Wellenlängen die Intensität der mittleren habe, nämlich der den *D*-Linien entsprechenden Wellenlängen. Es würde demnach das Licht von 16 Å.-E. einen Galvanometerausschlag von  $16 \cdot 400 / 680 \text{ mm} = 9,5 \text{ mm}$  hervorgebracht haben. Dieser Ausschlag ist noch eine obere Grenze. Er beträgt aber nur die Hälfte des Ausschlages, der für die Emission der *D*-Linien einer unendlich dicken Schicht von im Brenner leuchtendem Na-Dampfe eine untere Grenze vorstellt. Also ist das Leuchten dieses Dampfes mindestens zur Hälfte nicht durch die Temperatur allein zu erklären. Hr. E. Wiedemann<sup>2)</sup> gelangte bezüglich dieser Emission auf anderem Wege zu ähnlichen Schlüssen.

1) Eine unendlich dicke Schicht leuchtender Bunsenflammen erzeugte hier cet. par. einen Ausschlag von ca. 290 mm. ( $S_1 = 50 \text{ mm}$   $q = 0,173$  vgl. den letzten Abschnitt dieser Abhandlung.)

2) E. Wiedemann, l. c.

Bezüglich der Dämpfe im electrischen Lichtbogen hat Hr. Prof. H. Kayser folgenden Versuch gemacht: Es wurde für die Spectralstelle 3800 Å.-E. und ihre Umgebung mit der grossen Gitteranordnung von Kayser und Runge einmal eine Aufnahme gemacht, indem das Licht von dem Krater der positiven Kohle auf den Spalt projicirt ward, ein zweites Mal, indem bei nahe gleicher Stromstärke der Lichtbogen, in welchem sich noch Magnesiumdampf befand, die gleiche Zeit lang auf den Spalt projicirt ward. Beide Platten wurden zugleich im gleichen Bade entwickelt. Es zeigte sich auf beiden kaum eine continuirliche Schwärzung, die von einem continuirlichen Spectrum hätte herrühren können, während auf der einen ein Magnesiumtriplet und eine Kohlebande, auf der anderen die Kohlebande allein ziemlich intensiv geschwärzt vorhanden waren.

Man kann hier natürlich einwenden, dass die Temperaturen nicht gleich waren, nämlich, das 1. der Krater in Folge der Wärmeableitung zu kalt, 2. die Gasschicht in Folge der Stromleitung zu heiss war. Die Beurtheilung dieser Fehlerquellen ist wegen der mangelnden Temperaturkenntniss unmöglich. Dass aber auf beiden Platten von einem continuirlichen Spectrum so gut, wie gar nichts, vorhanden war, scheint doch ein Beweis, dass eben das continuirliche Spectrum hier eine sehr viel geringere Intensität hat, als die Linien. Es ist wahrscheinlich, dass die Emission der im Kohlebogen befindlichen Dämpfe hauptsächlich eine Luminiscenzerscheinung ist, für die das Kirchhoff'sche Gesetz nicht gilt. Die häufigen Selbstumkehrungen der Linien in den Spectraufnahmen z. B. von Kayser und Runge beweisen andererseits den Parallelismus der Emission und Absorption für diese Dämpfe zur Genüge.

Aus solchen und ähnlichen Erscheinungen nun aber zu schliessen, dass eine Temperaturemission für Gase überhaupt unmöglich sei, wie es von Hrn. Pringsheim<sup>1)</sup> geschehen ist, dazu liegt kein Grund vor. Ein solcher Schluss wird wohl durch meine Versuche über die Emission und Absorption der Kohlensäure und des Wassergases hinreichend widerlegt sein.

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45. p. 428. 1892; 49. p. 347. 1893.

Nach meinen Versuchen<sup>1)</sup> ist nicht nur die Emission der Kohlensäure und des Wasserdampfes, die beobachtet wird, wenn man diese Gase nur erhitzt, eine reine Temperaturstrahlung, sondern auch wahrscheinlich die Emission, welche diese Gase besitzen, wenn sie als Verbrennungsproducte in Flammen anwesend sind.

Dieser letztere Schluss stützte sich auf folgende Erscheinungen:

1. Es besteht kein erheblicher Unterschied in der Höhe und dem Aussehen des entsprechenden Energiemaximum, ob man das Gas in der Platinröhre so hoch wie möglich erhitzte (über 1000°), oder ob man die Emission des im Bunsenbrenner vorhandenen Gases betrachtete. Z. B. waren bei CO<sub>2</sub> diese Unterschiede jedenfalls geringer, als die zwischen den Emissionen von CO<sub>2</sub> verschiedener Temperatur.

2. Dieses Spectrum ändert sich bezüglich der Intensität *continuirlich*, wenn man von der Flamme selbst allmählich zu den Verbrennungsgasen oberhalb der sichtbaren Flamme übergeht. In dieser Beziehung besteht ein grosser Unterschied z. B. zwischen der CO<sub>2</sub>-Emission im Bunsenbrenner und der Na-Emission in derselben Flamme. Die gelbe Färbung der mit einem Na-Salz gespeisten entleuchteten Flamme erstreckt sich nicht viel weiter nach oben, als die bläuliche Färbung derselben Flamme ohne Salzzufuhr.

Diese beiden Gründe sind indessen nicht durchaus zwingende. Ich habe daher nach derselben Methode, wie die oben besprochenen Emissionen auch diese Emission untersucht.

Kohle oder Russ kann man nicht ohne complicirtere Anordnungen auf 1470° erhitzen. Ich habe mich daher in folgender Weise beholfen. Aus denselben Versuchen<sup>2)</sup> über *continuirliche* Spectren, nach denen die Emission des Russes für das sichtbare Spectralgebiet wahrscheinlich nahe gleich der des Platins ist, ergab sich weiter, dass die Intensität des Russ-spectrums bei der Wellenlänge des CO<sub>2</sub>-Maximum (4,7  $\mu$ ;  $\delta = 29^\circ 21,2'$ ) ca. 9 mal grösser ist, als die des Platinspectrum an derselben Stelle. Das Verhältniss dieser Intensitäten be-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409, 1893.

2) Diese Versuche werden später mitgetheilt werden.



trag für 300° C. 10,8, für 400° 9,5, für 500° 9,3. Extrapoliren wir bis 1470° und nehmen dort ebenfalls als Verhältnis 9 an, so können wir mit einiger Wahrscheinlichkeit die Intensität des Russpectrum aus der des Platinspectrum bei dieser Temperatur ableiten.

Die Kenntniss der Intensität des CO<sub>2</sub>-Maximum einer unendlich dicken Schicht Bunsenflammen gewann ich weiter in folgender Weise:

Es befanden sich vor dem Spalt 1. ein einfacher Bunsenbrenner, 2. hinter diesem ein Dreiloch-Bunsenbrenner: Beide entleuchtet und beide vom Spalt aus gesehen von gleicher scheinbarer Breite.

Man bestimmte die Intensitäten des CO<sub>2</sub>-Maximum für jeden Brenner allein und für die zwei hinter einander befindlichen Brenner und berechnete daraus in leicht ersichtlicher Weise die Absorption, welche die Strahlung des hinteren Brenners in dem vorderen erfuhr. Sei dann  $S_1$  die Intensität des vorderen Brenner und  $q$  die erwähnte Absorption, so ist die Intensität  $S_\infty$  der unendlich dicken Schicht offenbar:

$$S_\infty = S_1 \sum_{r=0}^{r=\infty} (1 - q)^r.$$

Für  $q$  ergab sich ungefähr der Werth  $\frac{1}{3}$ ; dann hat die Summe den Werth 3 und  $S_\infty = 3 S_1$ .

Eine Bunsenflamme, die vom Spalt aus gesehen ungefähr so breit erschien, wie der glühende Platinstreif, rief einen Ausschlag von ca. 680 mm hervor. Für  $S_\infty$  folgt danach die Intensität 2040 mm. Der Platinstreif von 1470° erzeugte cet. par. an derselben Spectralstelle einen Ausschlag von 380 mm, sodass für das Russpectrum die wahrscheinliche Intensität  $9 \cdot 380 \text{ mm} = 3420 \text{ mm}$  folgt.

Die Differenz zwischen der Gas- und Russemission beträgt etwas mehr, als bei meinen Versuchen über die Emission der bis auf 500° C. erhitzten CO<sub>2</sub> (p. 28 der citirten Arbeit). Wie dort erscheint auch hier das continuirliche Spectrum zu intensiv. Wie dort wirken aber auch hier alle Fehlerquellen derartig, dass dies der Fall sein muss.

Man braucht also auch nach diesem Versuche für die betrachtete Emission keine weiteren Ursachen anzunehmen, als die Temperatur.

Wir haben im Vorhergehenden drei verschiedene Typen von Emissionen kennen gelernt: 1. die des galvanischen Lichtbogens, die sich als fast ausschliessliche Luminiscenzerscheinung zeigte, 2. die des Metaldampfes im Bunsenbrenner, bei der ausser der Luminiscenz jedenfalls noch eine beträchtliche Temperaturemission vorhanden ist, 3. die der erhitzten Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , sowie der Verbrennungsproducte in den Flammen, welche alle im Wesentlichen Temperaturstrahlungen sind.

Die vorstehenden Versuche fasse ich nur als *rohe Orientierungsversuche* auf dem bisher kaum betretenen Gebiete der quantitativen Untersuchung des Kirchhoff'schen Satzes auf.

Hannover, November 1893.

### 3. *Ueber künstliche Färbung von Krystallen und amorphen Körpern; von O. Lehmann.*

Die Untersuchungen der geometrischen Eigenschaften von Krystallen haben bekanntlich zu der zuerst von Bravais näher begründeten Ansicht geführt, ein krystallisirter Körper unterscheide sich von einem amorphen durch die regelmässige Anordnung der Moleküle, und seine physikalischen Eigenschaften seien wesentlich bestimmt durch die Art und Weise der Molecularaggregation.

Jeder veränderten Anordnung der Moleküle entspricht nach Bravais' Theorie des Polymorphismus<sup>1)</sup> eine andere Modification der Substanz und der zuerst von Mitscherlich<sup>2)</sup> bei Quecksilberjodid und Schwefel beobachtete sprungweise Uebergang von einem Krystallsystem in ein anderes ist zu vergleichen dem plötzlichen Uebergang eines mechanischen Systems aus einer Gleichgewichtslage in eine zweite.

Wäre nun thatsächlich in dieser Weise das Wesen eines Krystalls durch die Anordnung seiner Moleküle bestimmt, so wäre nicht wohl denkbar, dass sich an dem regelmässigen Aufbau Moleküle einer zweiten Substanz mit anderen Eigenschaften betheiligen könnten und in der That scheiden sich beim Krystallisiren eines Gemenges verschiedener Stoffe die einzelnen Bestandtheile im Allgemeinen in solcher Reinheit nebeneinander aus, dass die Krystallisation für den Chemiker eines der bequemsten Mittel zur Reinigung seiner Präparate bildet.

Allerdings finden sich sowohl im Mineralreich, wie auch unter den künstlich hergestellten Producten nicht selten Krystalle, die ihre Färbung offenbar einer fremden Beimischung verdanken, die mikroskopische Untersuchung zeigt aber in den meisten Fällen, dass die Färbung nur bedingt ist durch staub-

1) Bravais, Journal de l'éc. polyt. **20**. p. 101. 1831.

2) Mitscherlich, Ann. chim. phys. **19**. p. 415. 1821. und **24**. p. 264. 1823 und Pogg. Ann. **28**. p. 117. 1833.

förmige Farbstoffpartikelchen, welche von dem wachsenden Krystall eingeschlossen wurden, oder durch reichliche Einschlüsse gefärbter Mutterlauge. Die wenigen Fälle, in welchen auch unter dem Mikroskop die Färbung als homogen erscheint, glaubte man früher (ähnlich der Unauflöslichkeit mancher Nebelflecke) durch die unzureichende Leistungsfähigkeit der optischen Instrumente erklären zu können.

Grosses Aufsehen erregte daher Mitscherlich's Entdeckung der isomorphen Mischungen d. h. der Thatsache, dass in manchen Fällen zwei Substanzen in beliebig variablem Mischungsverhältniss zu klaren homogenen Mischkrystallen zusammenkrystallisiren können. Da es wie gesagt nicht anging anzunehmen, dass fremde Bausteine ohne Störung der ganzen Molecularanordnung und damit der Eigenschaften des Krystalls sich in beliebigem Verhältniss einlagern könnten, so sah man sich genöthigt zu der etwas gezwungenen Hypothese seine Zuflucht zu nehmen, die Molecüle fester Körper beständen aus sehr vielen Atomen und im Falle der isomorphen Mischung würden einzelne dieser Atome (nicht Molecüle) durch fremde ersetzt, sodass im wesentlichen der Bau des Molecüls und seine Eigenschaften dieselben blieben. Aber auch diese Substitution schien nur möglich, wenn die fremden Theilchen den übrigen sich sowohl hinsichtlich des Krystallisationsvermögens, sowie auch der chemischen Eigenschaften durchaus ähnlich verhielten und so entstand der auch heute noch allgemein angenommene und, obschon mit den Thatsachen in Widerspruch stehende, doch seiner grossen Bedeutung halber mit grösster Beharrlichkeit vertheidigte Lehrsatz, dass nur gleichgestaltete (isomorphe) und chemisch analog zusammengesetzte Verbindungen Mischkrystalle bilden könnten. Zur Befestigung des Satzes wurde die im Grunde ganz unzulässige Definition eingeführt, dass nur solche Krystalle als isomorph (gleichgestaltet) zu betrachten seien, welche chemisch analog zusammengesetzt seien und die Fähigkeit hätten sich in isomorphen Mischungen zu vertreten.<sup>1)</sup>

1) Vgl. H. Kopp, Ber. d. d. chem. Ges. 17. p. 1114. 1884 und O. Lehmann *ibid.* p. 1733; ferner J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 10. p. 556. 1892.

Wie schon bemerkt, liegt diesen Auffassungen die Vorstellung zu Grunde, dass das Wesen eines Krystalls durch die regelmässige Anordnung seiner Molecüle bedingt sei und Polymorphie erklärt werden müsse, durch Annahme verschiedener Gleichgewichtsanordnungen derselben Molecüle.

Eingehende Untersuchungen über die Umwandlungserscheinungen polymorpher Körper hatten mich nun zu der Ansicht<sup>1)</sup> geführt, dass unter Umständen die verschiedenen Modificationen noch in Lösung fortbestehen könnten, was unerklärlich war, wenn sie nur auf Anordnung der Molecüle im festen Zustand beruhten. In meinem Buche über Molecularphysik ist diese Ansicht mit Ausführlichkeit begründet.

Ich gelangte so zu dem, speciell für den krystallisirten Zustand schon von Haüy ausgesprochenen Satze, dass für jedes Molecularsystem nur eine einzige Gleichgewichtslage möglich sei, somit Polymorphismus im eigentlichen Sinne des Wortes nicht existire.

1) Zu ähnlichen Vorstellungen war schon früher auf gleichem Wege Frankenheim gelangt, es scheint mir aber mit Rücksicht auf die Ausführungen des Hrn. W. Schwarz, in der Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der Umwandlungen polymorpher Körper“ Göttingen, gekrönte Preisschrift, 1892, nothwendig festzustellen, dass 1. nicht Frankenheim, sondern Mitscherlich der Entdecker der Umwandlungstemperatur bei enantiotropen Umwandlungen ist (eine Umwandlungstemperatur für polymorphe Körper allgemein, wie die Preisschrift annimmt, gibt es nicht) und dass 2. Frankenheim die Erscheinungen nicht derart mit den sogenannten Aggregatzustandsänderungen in Vergleich gestellt hat, dass selbstverständlich die von Clausius für letztere aufgestellten Gleichungen auch für erstere gelten mussten, dass er vielmehr die verschiedenen Modificationen als durchaus selbständige chemisch isomere Körper auffasste, von welchen jeder in drei Aggregatzuständen vorkommen musste und dass er geradezu davor warnt, diese Erscheinungen als eine Art von Aggregatzustandsänderungen zu betrachten (Journ. f. prakt. Chem. 16. p. 14. 1839). Die Bestimmung der Umwandlungstemperatur durch Beobachtung der Verzögerung bei der Erwärmung oder Abkühlung rührt nicht wie Hr. Schwarz annimmt von Hittorf, sondern von Mitscherlich (1826) her. (Hittorf hielt überhaupt die Erscheinungen, welche er beobachtete, nicht für Umwandlungserscheinungen in obigem Sinne, sondern für Entglasungserscheinungen), ebenso rührt die Bestimmung durch Beobachtung der Aenderung der optischen Eigenschaften nicht von Mallard, sondern von Mitscherlich her. Die Erkennung der Umwandlungen aus dem Verlaufe der Löslichkeitscurve ist wohl zuerst in meiner Abhandlung Zeitschr. f. Kryst. 1. 99 ff. 1877 angedeutet. Vgl. auch Molecularphysik 1. p. 615 u. ff.

Eine überraschende Bestätigung hat neuerdings diese Annahme erfahren durch die Auffindung der *flüssigen* Krystalle.<sup>1)</sup> Es hat sich nämlich dabei gezeigt, dass die Doppelbrechung, eine Eigenschaft, welche man in erster Linie als Folge der Elasticitätsverhältnisse, also der Art der Zusammenlagerung der Molecüle aufzufassen gewohnt war, auch dann noch auftreten kann und zwar in grosser Stärke, wenn Verschiebungselasticität überhaupt fehlt und dass sich an den optischen Eigenschaften nur wenig ändert, wenn durch mechanische Eingriffe die Anordnung der Molecüle in empfindlichster Weise gestört wird.

Aus allen diesen Untersuchungen ist zu schliessen, dass die Eigenschaften eines Krystalls — wozu insbesondere auch seine Fähigkeit zu „wachsen“ gehört — in erster Linie durch die Beschaffenheit der Molecüle selbst bedingt sein müssen und dass somit gar kein Grund vorliegt anzunehmen, dass durch Betheiligung fremder Molecüle am Aufbau des Krystalls erhebliche Störungen eintreten müssten, dass vielmehr die Bildung von Mischkrystallen chemisch nicht analog zusammengesetzter Stoffe genau ebenso möglich sein müsse, wie die Mischung chemisch nicht analog zusammengesetzter Flüssigkeiten oder Lösung fester Körper in Flüssigkeiten und dass nur, ganz wie in den letztgenannten Fällen, bei beträchtlicher Verschiedenheit der Constitution das Mischungsverhältniss im Allgemeinen ein beschränktes sei.<sup>2)</sup>

Auf einen Fall der Bildung von Mischkrystallen nicht isomorpher Stoffe war ich bereits bei meinen ersten Versuchen über Krystallisation gestossen, nämlich beim Zusammenkrystallisiren von Salmiak und Kupferchlorid (1876). Hieran schlossen sich (1883) Versuche über Färbung von Salmiakkrystallen mit Eisenchlorid, Nickelchlorid und Kobaltchlorid. Hätten sich diese Beobachtungen beschränkt auf Untersuchungen der fer-

1) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**. p. 462. 1889; **5**. p. 427. 1890; Wied. Ann. **40**. p. 401 u. **41**. p. 525. 1890; Zeitschr. f. Kryst. **43**. p. 457.

2) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**. p. 489. 1877; Wied. Ann. **13**. p. 510. 1881; Zeitschr. f. Kryst. **8**. p. 439 u. 527. 1883; **10**. p. 321. 1885; Ber d. d. chem. Ges. **17**. p. 1738. 1884; Zeitschr. f. phys. Chem. **1**. p. 15. 1887 u. **8**. p. 543. 1891; Molecularphysik **1**. p. 420 u. **2**. p. 427. 1889.



tigen Krystalle, so hätten dieselben nicht mehr gelehrt als die Existenz mancher gefärbter Mineralien und chemischer Präparate, sowie die Versuche Sénarmont's<sup>1)</sup> über Färbung von Strontiumnitrat mit ammoniakhaltigem Campècheholzextract. Man hätte daraus nur schliessen können, dass die zur Verfügung stehende Vergrösserungskraft der Mikroscope unzureichend ist, die feinertheilten mechanischen Einschlüsse erkennen zu lassen, wie dies auch H. Kopp in der schon citirten Polemik gegen meine Arbeiten behauptet hat.

Das Neue bei meinen Versuchen war das, dass sich, insbesondere bei der Färbung von Salniak mit Eisenchlorid die Krystalle viel dunkler gefärbt erwiesen als die umgebende Lösung, so dass die Färbung unmöglich von mechanischer Einschliessung von Mutterlauge oder in derselben suspendirter feiner Farbstoffpartikelchen hervorgebracht sein konnte. Allerdings können durch Strömungen infolge von Dichtedifferenzen in der Lösung (Molecularph. I, 318) suspendirte Körperchen gegen wachsende Krystalle hingezogen werden, allein Verdickungsmittel, welche die Strömung erschweren, hindern die Färbung nicht, und in der Regel werden auch dann, wenn die Mutterlauge von einem sehr fein vertheilten suspendirten Farbstoffniederschlag dicht erfüllt ist, die Farbstofftheilchen keineswegs umwachsen<sup>2)</sup>, sondern wie jeder andere schlamm- oder gallertartige Zusatz mit an-

1) Sénarmont's Versuch (Pogg. Ann. 140. p. 491 u. Compt rend. 38. p. 101. 1854) ist mir nie gelungen, ebensowenig Hrn. v. Seherr-Thoss (Wied. Ann. 5. p. 284, 1879) u. Hrn. Ambrom (nach brieflicher Mittheilung). Hr. Geheimrath Rosenbusch, welcher die Versuche mit Fuchsin wiederholte (vgl. Physiographie der Gesteine 1. p. 106. 1873), hatte die Freundlichkeit, mir brieflich mitzutheilen, dass sich bei Krystallisation beträchtlicher Mengen heiss gesättigter gefärbter Lösung von Strontiumnitrat nach rascher Filtration durch ein Faltenfilter über centimetergrosse rosaroth deutlich dichroitische Krystalle bilden, welche an der Luft sehr rasch Wasser verlieren und sich nur in der Mutterlauge einigermaßen aufbewahren lassen. v. Seherr-Thoss (l. c. p. 285) erhielt dichroitische Krystalle beim Zusammenkrystallisiren von Hämatoxylin mit phosphorsaurem Ammoniak; Kay (Ber. d. d. bot. Ges. 5. p. 387. 1887) beobachtete die Bildung mit Eosin gefärbter, schön roth gefärbter Krystalle von Calciumoxalat; Ambronn (l. c. 7. p. 113. 1889) erhielt pleochroitisch gefärbte Zuckerkrystalle aus mit Congoroth gefärbter Lösung, ferner sehr intensiv dichroitische blaue Nadeln von Narcein bei Färbung der alkoholischen Lösung mit Jod und ebenso rothe Narceinnadeln aus concentrirter Lösung mit Zusatz von Congoroth.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 12. p. 391. 1887.

sehnlicher Kraft<sup>1)</sup> fortgeschoben. Nur dann, wenn die farbigen Niederschläge auf der Krystalloberfläche selbst entstehen, in der Art, dass der Farbstoff sich zunächst in Form feiner Tröpfchen übersättigter Lösung ausscheidet, welche, sobald sie mit der Krystalloberfläche in Berührung kommen, sich auf dieser capillar ausbreiten und einen sehr zarten festen Niederschlag zurücklassen (wie z. B. bei Färbung von Succinamid mit Rosolsäure), wird dieser Niederschlag in die wachsende Krystallsubstanz auch bei langsamer regelmässig fortschreitender Krystallisation mechanisch eingeschlossen.

Bei Anwendung stärkerer Vergrößerungen lassen sich übrigens solche Pseudo- Mischkrystalle von echten wohl unterscheiden.

Weitere spärliche Beispiele farbiger Mischkrystalle aus nicht isomorphen Componenten fanden sich bei einigen ihrer Zusammensetzung nach verwandten organischen Stoffen.<sup>2)</sup>

Durch einen Zufall wurde ich später<sup>3)</sup> auf Grund der bei den Salmiakmischkrystallen gemachten Beobachtungen über die begleitenden Structurstörungen zur Auffindung einer Reihe sehr leicht und intensiv zu färbender organischer Stoffe geleitet und in Fortsetzung dieser Untersuchungen fand sich eine recht beträchtliche Zahl von Fällen, in welchen die homogene künstliche Färbung nicht nur sehr leicht gelingt, sondern auch durch die Zierlichkeit der entstehenden Gebilde und die Pracht der auftretenden Farbentöne die schönsten Demonstrationen mit endloser Abwechslung ermöglicht.

Die Erscheinung, dass die Krystalle dunkler gefärbt sind als die Lösung, zeigte sich ganz allgemein, ja in vielen Fällen war die Anziehung des Farbstoffes durch den Krystall eine so intensive, dass die sehr dunkel gefärbte Lösung in der Nähe der Krystalle nahezu oder völlig entfärbt wurde. In den meisten Fällen zeigte sich ferner ein ausserordentlich starker Dichroismus, wie er bei natürlichen farbigen Substanzen nur selten zu beobachten ist.

1) Vgl. Molecularphysik. 1. p. 348 u. ff.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 10. p. 341. 1885 und Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 15. 1887.

3) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 543. 1891.

Es würde zu weit führen, diese Versuche alle im einzelnen zu beschreiben, umso mehr als sie mit einfachen Mitteln jederzeit leicht zu wiederholen sind und eine genauere Feststellung der Einzelheiten überhaupt zunächst nicht in meiner Absicht liegt. Ich erwähne deshalb nur kurz, dass ich mich zur Ausführung der Versuche der in meinem Buche über Molekularphysik<sup>1)</sup> beschriebenen Methode bediente und dass die besten Resultate mit Mekonsäure erhalten wurden. Nachfolgend sind die Beobachtungen in Kürze zusammengestellt in der Art, dass die Reihenfolge einigermaassen den Grad der Intensität der Färbung beurtheilen lässt, insofern diejenigen Farbstoffe, welche am intensivsten färben in der Liste zuerst genannt sind, während die nur schwach oder gar nicht wirkenden an das Ende gesetzt sind.

#### Mekonsäure.

Von besonderem Interesse ist die Färbung mit Modebraun.<sup>2)</sup> Aus der braunen Lösung in verdünntem Alkohol scheiden sich rothe Krystalle aus, umgeben von einem blauen Hofe. Bei Anwendung von Methylviolett bilden sich blaue Krystalle aus grüner Lösung mit farblosem Hof. Malachitgrün gibt eine gelbgrüne Lösung, aus welcher sich blaugrüne Krystalle ausscheiden, gleichfalls mit farblosen Höfen. Tropäolin färbt die wässrige Lösung violett, ebenso die Krystalle, die umgebenden Höfe erscheinen dagegen gelb. Der erzeugte Dichroismus ist bei Anwendung von:

Modebraun: blasseblau — braun.	Phosphin: farblos — rothgelb.
Hofmannsviolett: farblos — blau.	Pieraminsäure: farblos — braun
Malachitgrün: blassegrün — dunkelgrün.	Phenylblau: farblos — blau.
Tropäolin 00: farblos — violett.	Marineblau: blasseviolett — blau.
Magdalaroth: blasse Roth — dunkelroth.	Roccellin: farblos — violettroth.
Vesuvium: farblos — rothbraun.	Carthaminsäure: farblos — dunkelviolettroth.
Methylenblau: farblos — blau.	Gentianablau: blau — violett.
Santalum: blassegelbbraun — rothviolett.	Alkaliblau: blau — violett.
Frangulinsäure: farblos — gelb	Saffranin: gelbroth — violett.
Chrysoidin: farblos — braun.	Indulin: farblos — dunkelblau.
	Nigrosin: farblos — dunkelblau.
	Methylorange: farblos — violettroth.

1) O. Lehmann, Bd. I. 1. p. 121.

2) Beim Zusammenbringen von Modebraun mit Mekonsäure in Wasser bilden sich stark dichroitische braune Krystalle einer chemischen Verbindung beider Stoffe.

Eucanthinsäure: farblos — blassgelb.

Isatin: farblos — gelb.

Metanitroparatoluidin: farblos — gelb.

Methylgrün: farblos — blassgrün.

Alizarin: farblos — gelbbraun.

Violette Fettfarbe: farblos — blau.

Fuchsin: farblos — dunkelblau.

Rothe Fettfarbe: farblos — blau.

Azophenin: farblos — blass violett.

Anthragallol: farblos — gelbbraun.

Nitrosobetanaphthol: farblos — rothgelb.

Granatbraun: farblos — blassbraun.

Dicinnamenylvinylketon: farblos — blassbraun.

Flüssige chin. Tusche: farblos — grau.

Corallin, gelbbraun, schwach diehr.

Keine Färbung wurde erhalten mit: Alkanna, Picrinsäure, Azobenzol, Rosolsäure und Fluorescein, Curcuma, Gummigutt und blauer Fettfarbe; nur sehr blasse mit Aloësäure, Erythrosin und Lakmus.

### Hippursäure.

Besonders gut färbte sich dieselbe mit Purpurin, Corallin und mit violetter Fettfarbe, in den beiden ersteren Fällen mit starker Wachstumsstörung. Im übrigen wurde folgender Dichroismus beobachtet:

Purpurin: hellbraun — dunkelbraun.

Violette Fettfarbe: braun — violett.

Hofmannsviolett: braun — violett.

Phenylblau: farblos — blassbraun.

Malachitgrün: blassgrün — dunkelgrün.

Methylorange: farblos — gelbbraun.

Grüne Fettfarbe: farblos — grün.

Nur schwach dichroitische Krystalle bildeten sich mit:

Alizarin: gelb.

Curcuma: sehr blassgelb.

Diazoamidobenzol: gelb.

Aloësäure: gelb.

Corallin: intensiv gelbroth.

Bordeauxroth: blau.

Chrysaminsäure: blassviolett.

Frangulinsäure: gelb.

Fluorescein: intensiv gelb.

Chrysoidin: gelbbraun.

Rosolsäure: blass rothbraun.

Marineblau: dunkelblau.

Tropäolin: blassviolett.

Santalin: röthlich.

Methylviolett: intensiv blau.

Bismarckbraun: blassbraun.

Methylenblau: blau.

Alkaliblau: intensiv blau.

Gentianablau: intensiv blau.

Saffranin: violett.

Magdalaroth: intensiv roth.

Methylgrün: blaugrün.

Drachenblut: blassroth.

Blaue Fettfarbe: blau.

Rothe Fettfarbe: rosa.

Keine Färbung wurde erhalten mit: Gummigutt, Metanitroparatoluidin, Picraminsäure, Isatin, Chinon, Martiusgelb, Azobenzol, Alkanna, Picrinsäure und Aurantia.

### Phtalsäure.

Bereits früher hatte ich intensive Färbung mit Karthaminsäure, Modebraun, Anilinblau, Eosin, Chrysoidin, Saffranin, Vesuvium, Gentiana-

violett und Hofmannsviolett, schwache mit Erythrosin, Indulin, Carmin und Fluorescin beobachtet. Dichroitische Färbungen wurden ferner erzielt mit: Picraminsäure gelb — rothgelb.

Santalin: blassroth — roth. Drachenblut: blassroth — rothbraun.

Bismarckbraun: blassbraun — dunkelbraun. Nigrosin: blassblau — dunkelblau.

Diazoamidobenzol: gelbbraun — rothbraun. Metanitroparatoluidin: farblos — gelb.

Methylorange: blassroth — dunkelroth. Purpurin: farblos — braun.

Alkanna: blassroth — dunkelroth. Bordeauxroth: blassviolett — dunkelviolett.

Violette Fettfarbe: blassviolett — blau. Phenylblau: farblos — blassblau. Curcuma: farblos — blassgelb.

Schwach dichroitisch gefärbt wurde Phtalsäure mit:

Phosphor: intensiv rothgelb. Corallin: intensiv rothgelb.

Isatin: intensiv gelb. Gentianablau: blau.

Magdalaroth: blassviolett. Methylenblau: blau.

Methylgrün: grün. Methylviolett: blau.

Fuchsin: intensiv fuchsinroth. Azobenzol: blassgelb.

Rosolsäure: blassroth. Gummigutt: blassgelb.

Alössäure: gelb.

Nicht gefärbt wurde Phtalsäure durch Aurantia und Martiusgelb, chines. Tusche und, wie früher gefunden, durch Tropäolin.

#### Bernsteinsäure.

Früher hatte ich gefunden: intensive Färbung mit Karthaminsäure, Modebraun, Nigrosin, Tropäolin, Erythrosin, Eosin und Marineblau. Weiterhin fanden sich folgende dichroitische Färbungen Mit:

Methylorange: gelb — blassgelb. Gentianablau: farblos — blassblau.

Curcuma: farblos — intensiv gelb. Saffranin: farblos — violett.

Alizarin: farblos — blassgelb.

Schwach oder nicht dichroitische Färbung erzeugten:

Chrysaminsäure: gelb. Fluorescin: intensiv gelb.

Rothe Fettfarbe: blassroth. Santalin: röthlich.

Drachenblut: blassbraun. Corallin: rothgelb.

Alössäure: gelb. Purpurin: blassbraun.

Unwirksam waren: Chinon, Azobenzol, Martiusgelb, Gummigutt, Chrysoidin, Pierinsäure, Alkanna, Metanitroparatoluidin, Picraminsäure, Methylenblau, Rosolsäure, Bordeauxroth, Phosphin, Magdalaroth, Aurantia, Phenylblau, violette und grüne Fettfarbe, Fuchsin, Diazoamidobenzol, Isatin, Bismarckbraun, Methylgrün, Methylviolett, Hofmannsviolett, Malachitgrün.

#### Schwefelsaures Chinin.

Dichroitische Färbung erzeugten bei Krystallisation aus verdünntem Alkohol:

Bismarckbraun: farblos — braun. Modebraun: farblos — braun.

Chrysoidin: farblos — rothgelb.

Schwach oder nicht dichroitisch färbten:

Tropäolin: blass rothgelb.	Eosin: intensiv rosa.
Chrysaminsäure: blass rothgelb.	Indulin: blassblau.
	Erythrosin: rosa.

Unwirksam waren: Isatin, Phosphin, Fluorescin, Magdalaroth, Aloëssäure, Aurantia, Curcuma, Alizarin, Methylgrün, Hofmannsviolett, Methylviolett, Marineblau, Diazoamidobenzol, Fuchsin, Azobenzol, Martiusgelb, rothe, grüne, blaue, violette Fettfarbe, Alkanna, Gummigutt, Picrinsäure, Drachenblut, Safranin, Picraminsäure, Purpurin, Methyloorange, Metanitroluidin, Rosolsäure, Bordeauxroth, Methylenblau, Gentianablauf, Chinon, Corallin, Santalin, Malachitgrün, Phenylblau und Congoroth.

#### Maleinsäure.

Sehr intensive Färbung erzeugten: Modebraun, Bismarckbraun, Magdalaroth, Curcuma, Alizarin, Purpurin, Eosin, Chrysoidin, Safranin, Santalin und Fuchsin, und zwar:

Modebraun: farblos — braun.	Methylenblau: farblos — blau.
Safranin: farblos — rothviolett.	Indulin: farblos — blassblau.
Bismarckbraun: farblos — rothbraun.	Phenylblau: farblos — blau.
Magdalaroth: farblos — violettroth.	Gentianablauf: farblos — blassblau.
Chrysoidin: farblos — rothgelb.	Aloëssäure: farblos — blassgelb.
Curcuma: farblos — gelb.	Malachitgrün <sup>3)</sup> : farblos — blaugrün.
Santalin: farblos — rothviolett.	Hofmannsviolett: farblos — blau.
Alizarin: farblos — gelb.	Phosphin: farblos — rothgelb.
Eosin: farblos — roth.	Marineblau: farblos — blassblau.
Fuchsin <sup>1)</sup> : gelb — blass.	Methylviolett <sup>2)</sup> : farblos — blassviolett.
Corallin: farblos — rothgelb.	Alkaliblauf: farblos — blassblau.
Purpurin: farblos — roth.	
Picraminsäure: farblos — blassgelbbraun.	

Keine Färbung wurde hervorgebracht durch: Metanitroparatoluidin, Aurantia, Chinon, Picrinsäure, Eucanthrinsäure, Bordeauxroth, Methyloorange, Tropäolin, Isatin, Fluorescin, Alkanna und Methylgrün.

#### Anilsäure.<sup>4)</sup>

Sehr gute, zum Theil vorzügliche Färbung wurde erzielt mit: Modebraun, Methyloorange, Purpurin, Methylviolett, Phosphin, Santalin, Safranin, Chrysoidin, Alkanna, Curcuma, Alizarin, Isatin, Drachenblut, Magdalaroth und Picraminsäure. Dichroismus wurde in folgenden Fällen beobachtet:

- 1) Lösung röthlich, Höfe grün.
- 2) Lösung gelb, Höfe grün.
- 3) Lösung gelb, Höfe grün.
- 4) Acidum aniloticum von Merck in Darmstadt.



Modebraun: farblos — braun.	Drachenblut: farblos — roth.
Methylorange: farblos — violett-roth.	Magdalaroth: farblos — violett-roth.
Purpurin: farblos — roth.	Pieraminsäure: farblos — braungelb.
Methylviolett: blassblau — dunkelviolett.	Indulin: farblos — dunkelblau.
Phosphin: farblos — rothgelb.	Bismarckbraun: farblos — dunkelbraun.
Santalin: farblos — rothbraun.	Fuchsin: farblos — dunkelroth.
Saffranin: farblos — violettroth.	Tropäolin: farblos — blassviolett.
Chrysoidin: farblos — rothbraun.	Hofmannsviolett: farblos — blau.
Alkanna: farblos — roth.	Chinon: farblos — gelb.
Curcuma: farblos — dunkelgelb.	Methylgrün: farblos — grün.
Alizarin: farblos — dunkelgelb.	
Isatin: farblos — gelb.	

Schwach oder nicht dichroitisch färben:

Metanitroparatoluidin: gelb.	Methylenblau: blau.
Phenylblau: blau.	

Keine Wirkung wurde erhalten mit: Azobenzol, Bordeauxroth, Corallin, Safflorcarmin, Aurantia, Martiusgelb, Eosin, Rosolsäure, Pierinsäure, Aloëssäure, Eucanthinsäure, Fluorescin, Congoroth und Marineblau

#### Veratrinsäure.

Intensive Färbung wurde erhalten mit: Modebraun, Congoroth, Chinon und Pieraminsäure. Dichroismus wurde durch nachstehende Farbstoffe erzeugt:

Modebraun: farblos — braun.	Alizarin: farblos — dunkelgelb.
Congoroth: farblos — violettroth.	Congoroth: farblos — roth.
Drachenblut: farblos — roth.	Indulin: farblos — blassblau.
Chinon: farblos — gelb.	Curcuma: farblos — gelb.
Pieraminsäure: farblos — dunkelbraun.	Alkanna: farblos — roth.
Aloëssäure: farblos — gelbbraun.	Santalin: farblos — blassroth.
	Purpurin: farblos — roth.

Keine Wirkung ergaben: Malachitgrün, Fuchsin, Gentianablau, Martiusgelb, Marineblau, Methylgrün, Alkaliblau, Magdalaroth, Erythrosin, Gummigutt, Fettfarben, Azobenzol, Fluorescin, Tropäolin, Methylenblau, Chrysoidin, Isatin, Corallin, Bordeauxroth, Methylorange, Phenylblau, Phosphin, Saffranin, Eosin, Methylviolett, Rosolsäure und Hofmannsviolett.

#### Sulfocarbamid.

Besonders wirksam zur Erzielung intensiver Färbung erwiesen sich: Modebraun, Rosolsäure, Hofmannsviolett, Methylviolett, Chrysoidin, Indulin, Fuchsin und Bismarckbraun. Dichroismus wurde erhalten mit:

Indulin: farblos — dunkelblau.	Hofmannsviolett: blau — röthlichviolett.
Fuchsin: roth — violett.	Modebraun: blassbraun — dunkelrothbraun.
Bismarckbraun: gelb — gelbbraun.	
Methylviolett: blau — röthlichviolett.	

Chrysoidin: farblos — braungelb.	Bordeauxroth: farblos — blass- roth.
Saffranin: gelblichroth — bläulich- roth.	Malachitgrün: farblos — blass- grün.
Congoroth: farblos — roth.	
Schwach oder nicht dichroitisch färbten:	
Purpurin: blassroth.	Rosolsäure: stark rothgelb.
Alkaliblau: blassblau.	Magdalaroth: intensiv violettroth.
Aloëssäure: intensiv braunroth.	Santalin: blassroth.

Wirkungslos zeigten sich: Corallin, Marineblau, Tropäolin, Metanitroparatoluidin, Martiusgelb, Gentianablau, Eosin, Phenylblau, Picrinsäure, rothe Fettfarbe, Picraminsäure, Methylgrün, Isatin, violette und blaue Fettfarbe, Methylorange, Alizarin, Drachenblut, Alkanna, Fluorescin, Diazoamidobenzol, Curcuma, Aurantia, Erythrosin, Azobenzol, Gummigutt und grüne Fettfarbe.

#### Succinamid.

Als besonders geeignet wurden befunden: Modebraun, Vesuvin, Chrysaminsäure und Chinon. Dichroismus fand sich bei nachfolgenden Färbungen:

Modebraun: farblos — braun.	Methylviolett: blassviolett — blau.
Vesuvin: farblos — braun.	Curcuma: blassgelb — dunkelgelb.
Chrysaminsäure: farblos — violett.	Martiusgelb: farblos — blassgelb.
Chinon: farblos — gelb.	Methylenblau: farblos — blau.
Metanitroparatoluidin: farb- los — gelb.	Methylgrün: farblos — blau- violett.
Methylorange: farblos — gelb.	Alizarin: farblos — rothgelb.
Saffranin: farblos — violett.	Hofmannsviolett: farblos — blau.
Picrinsäure: farblos — blassgelb.	Rothe Fettfarbe: farblos — roth.
Picraminsäure: farblos — braun- gelb.	Congoroth: farblos — blassroth,

Wenig oder gar nicht dichroitisch färbten:

Karthaminsäure: carminroth.	Malachitgrün: blassgrün.
Frangulinsäure: intensiv gelb.	Phosphin: braun.
Aloëssäure: gelbbraun.	Rosolsäure: blassroth.
Chrysoidin: rothgelb.	Violette Fettfarbe: blassviolett.
Eosin: blassrosa.	Grüne Fettfarbe: blassgrün.

Ohne Wirkung waren: Santalin, Isatin, Marineblau, Phenylblau, Alkaliblau, Methylenblau, Drachenblut, Azobenzol, Diazoamidobenzol, Tropäolin, Fuchsin, Bordeauxroth, Magdalaroth, Erythrosin, Corallin, Gentianablau, Aurantia, Indulin, Fluorescin, Gummigutt, Alkanna und blaue Fettfarbe.

#### Protocatechusäure.

Früher hatte ich bereits beschrieben die Färbung mit: Purpurin, Karthaminsäure, Alizarin, Chrysoidin, Gentianaviolett, Methylviolett, Modebraun, Bismarckbraun, Alkaliblau, Wasserblau, Gentianablau, Phenylblau, Eosin, Carmin, Drachenblut, Tropäolin, Curcuma, Nigrosin, Ery-

throsin und Saffranin. Die Protocatechusäure tritt in wasserhaltigen und wasserfreien Krystallen auf, deren Färbung in der Regel nicht genau gleich ist; sie sind daher nachfolgend durch  $\alpha$  und  $\beta$  unterschieden. Dichroismus wurde beobachtet bei Färbung mit:

Methylorange: farblos — dunkelroth.	Phenylblau: farblos — blassblau.
Saffranin: $\alpha$ farblos — rothviolett, $\beta$ gelblichroth — violettroth.	Alizarin: $\alpha$ farblos — gelb, $\beta$ farblos — dunkelgelb.
Phosphin: farblos — dunkelgelb.	Congoroth: $\alpha$ farblos — blassroth, $\beta$ farblos — dunkelrosa.
Methylviolett: $\alpha$ farblos — blau, $\beta$ röthlichviolett — blau.	Metanitroparatoluidin: farblos — blassgelb.
Magdalaroth: $\alpha$ farblos — violettroth, $\beta$ röthlich — violettroth.	Gentianablau: $\alpha$ farblos — blau, $\beta$ violett — blau.
Methylenblau: farblos — blau.	Tropäolin: farblos — gelbbraun.
Picraminsäure: $\alpha$ farblos — gelbbraun, $\beta$ farblos — gelb.	Isatin: farblos — gelb.
Purpurin: farblos — roth.	Marineblau: farblos — blassblau.
Santalin: farblos — roth.	Drachenblut: farblos — blassroth.
Erythrosin: $\alpha$ farblos — violettroth, $\beta$ farblos — ziegelroth.	Methylgrün: $\alpha$ blassgrün — dunkelgrün, $\beta$ violett — grün.
Indulin: $\beta$ farblos — dunkelblau.	Curcuma: farblos — blassgelb.

Schwachen oder keinen Dichroismus erzeugten:

Corallin: $\alpha$ rosa, $\beta$ ziegelroth.	Chinon: $\alpha$ dunkelrothgelb, $\beta$ rothgelb.
--	--

Keine Färbung ergaben: Rosolsäure, Aloësäure, Martiusgelb, Alkanna, Fuchsin, Azobenzol, Gummigutt und Fluorescin.

#### Papaverin.

Dichroitische Färbung wurde nur erzielt mit Santalin und Congo. roth, im ersten Fall blassroth — violettroth, im andern Fall farblos — dunkelroth. Weiterhin färbten:

Drachenblut: blassroth.	Purpurin, blassroth.
Alizarin: gelbbraun.	Aloësäure, röthlich.

Diazoamidobenzol, rothe, blaue, grüne, violette Fettfarbe, Alkanna, Azobenzol, Gummigutt, Curcuma, Chrysoidin, Chinon, Indulin, Gentiana-blau, Methylgrün, Martiusgelb, Eosin, Phosphin, Rosolsäure, Aurantia, Methylenblau, Erythrosin, Fluorescin, Magdalaroth, Corallin, Bordeaux-roth, Malachitgrün, Tropäolin, Hofmannsviolett, Bismarckbraun, Saffranin, Isatin, Marineblau, Metanitroparatoluidin, Phenylblau, Fuchsin, Methylorange, Modebraun, Methylviolett und Alkaliblau waren unwirksam.

#### Mesaconsäure.

Sehr intensiv färbten Methylviolett und Santalin. Dichroismus wurde in folgenden Fällen beobachtet:

Methylviolett: blassviolett — dunkelblau.	Drachenblut: farblos — roth.
Saffranin: gelbbraun — violett.	Methylorange: farblos — rothviolett.
Modebraun: farblos — braun.	Aloësäure: farblos — gelb.

Santalin: farblos — roth.	Bordeauxroth: farblos — violett
Purpurin: farblos — roth.	roth.
Isatin: farblos — blassgelb.	Methylenblau: farblos — blau.
Indulin: farblos — dunkelblau.	Phenylblau: farblos — blau.
Erythrosin: farblos — blassroth.	Alkaliblau: farblos — blau.
Eosin: farblos — blassroth.	

Ohne Wirkung waren: Metanitroparatoluidin, Azobenzol, Gummigutt, Chrysoidin, Picrinsäure, Picraminsäure, Alizarin, Methylgrün, Bismarckbraun, Fuchsin, Hofmannsviolett, Phosphin, Magdalaroth, Malachitgrün, Rosolsäure, Corallin, Chinon, Martiusgelb und Gentianablaue.

#### Hämatoxylin.

Schwache, nicht dichroitische Färbung erzeugten nur Methylviolett, und Saffranin.

#### Benzoin

mit violetter Fettfarbe in Xylol gelöst krystallisirt in gut gefärbten Krystallen; mit Fettfarbe geschmolzen, erstarrt es in bläulich gefärbten stabilen und röthlich gefärbten labilen Krystallen. Die Erkennbarkeit der Färbung wird im zweiten Fall durch Sphärolithenbildung sehr beeinträchtigt.

#### Narcein

mit Congoroth giebt eine neue, in moosförmig fein verzweigten Kryställchen auftretende Verbindung, welche sich in die Narceinkrystalle einlagert.<sup>1)</sup>

#### Meconsaures Narcein.

Färbt sich mit Methylviolett sehr intensiv, nicht dichroitisch.

Weitere vereinzelte Fälle von Färbung sind Stilben mit Azobenzol und Hydrochinon mit Indulin.

#### Gemische von drei Stoffen.

Meconsäure, Methylenblau und Santalin. Es entstehen Krystalle von violetter Mischfarbe.

Meconsäure, Bernsteinsäure und Santalin. Die beiden Säuren wachsen zu formlosen Klumpen zusammen, ähnlich wie Salmiak und Salmiakkupferchlorid.

Meconsäure, Bernsteinsäure und Melachitgrün. Während sich Bernsteinsäure mit Malachitgrün allein nicht färbt, so treten hier beide Krystallarten grün gefärbt auf und erhalten eigenthümliche Auswüchse.

Meconsäure, Succinamid und Tropäolin. Sonderbar verzerrte Krystalle, wahrscheinlich durch Einlagerung der Meconsäure in Succinamid entstanden. Während Succinamid durch Tropäolin allein nicht oder nur sehr blass gelb gefärbt wird, so tritt in diesem Falle intensive, stark dichroitische Färbung ein.

1) Vgl. auch Ambronn, Ber. d. d. bot. Ges. 7. p. 114. 1889.

Meconsäure, Succinamid und Methylviolett. Trichiten mit sphärolithischen Verdickungen.

Meconsäure, Protocatechusäure und Saffranin. Die Meconsäurekrystalle färben sich gelblichroth, die anderen violettroth.

Phtalsäure, Meconsäure und Malachitgrün. Die Meconsäurekrystalle büschelförmig verzweigt, die Phtalsäurekrystalle mit grünen Sektoren.

Phtalsäure, Meconsäure und Modebraun. Die Phtalsäurekrystalle blau, die anderen braun, beide stark dichroitisch, die Lösung gelb.

Phtalsäure, Meconsäure und Chrysoidin. Beide Arten Krystalle werden in gleicher Weise stark gefärbt.

Meconsäure, Marineblau und Santalin. Sonderbare Auflösung der Meconsäurekrystalle in Trichiten, farblos — violett dichroitische Färbung.

Meconsäure, Phenylblau und Modebraun. Blassblau — braun — dichroitische, sehr intensive Färbung.

Hippursäure, Phtalsäure und Saffranin. Erstere färbt sich zuerst gar nicht, später blass und in anderer Nüance.

Phtalsäure, Picrinsäure und Picraminsäure. Die beiden letzteren scheinen Mischkrystalle zu bilden und die Mischung in die Phtalsäure einzuwachsen.

Hämatoxylin, Phtalsäure und Eosin. Sonderbar verzerrte Krystalle.

Phtalsäure, Hippursäure und Nigrosin. Beide Arten Krystalle intensiv gefärbt.

Phtalsäure, Nigrosin und Phosphin. Der letztere Farbstoff wird vorherrschend aufgenommen.

Hippursäure, Picrinsäure und Eosin. Nur der letztere Farbstoff wird aufgenommen.

Meconsäure, Picraminsäure und Methylenblau. Undurchsichtige Sphärokrystalle.

Hippursäure, Bernsteinsäure und Chrysaminsäure. Nur die Bernsteinsäure wird gefärbt und zwar gelb, während die Lösung röthlich ist.

Bernsteinsäure, Hippursäure und Indulin. Trichiten, welche sich an einzelnen Stellen plötzlich verdicken.

Meconsäure, Phtalsäure und Tropäolin. Aus verdünntem Alkohol farblose Meconsäurekrystalle und gleichfalls farblose, aber mit einem dichten sammetartigen Ueberzug von feinen blauen Nadeln bedeckte Phtalsäurekrystalle. Aus Propylalkohol intensiv farblos — dunkelblau dichroitische Phtalsäurekrystalle, an welche sich nach und nach in der violetten Lösung einen gelben Hof um sich erzeugend die farblosen Meconsäurekrystalle ansetzen. Daneben treten blassrothviolett — dunkelbraun dichroitische rechteckige Tafeln, hellblau — dunkelblau dichroitische Blättchen und bräunliche Sphärokrystalle auf. Schliesslich färben sich auch die Meconsäurekrystalle farblos — violett dichroitisch.

Phtalsäure, Meconsäure und Malachitgrün. Die Phtalsäure

färbt sich dunkler und verhindert, da wo sie mit Meconsäurekrystallen zusammentrifft, die Färbung der letzteren.

Phalsäure, Meconsäure und Santalin. Bei Krystallisation aus Alkoholgemisch färbt sich erstere nicht, letztere dagegen stark unter gleichzeitiger Krümmung und Verzweigung. Bei Krystallisation aus Wasser färben sich beide und wachsen zu knorrigen Klumpen zusammen.

Hippursäure, Meconsäure und Malachitgrün. Beide Krystallarten färben sich grün und erleiden Structurstörungen.

Hippursäure, Meconsäure und Magdalaroth. Beide färben sich violett unter trichitischer Zerfaserung.

Phtalsäure, Meconsäure und Methylviolett. Erstere färbt sich blau, letztere violett. Sie wachsen zu Büscheln zusammen.

Phtalsäure, Meconsäure und Magdalaroth. Erstere färbt sich farblos violett, letztere violettblau dichroitisch. Sie wachsen zu Büscheln zusammen.

Mesaconsäure, Meconsäure und Methylviolett. Erstere zieht allen Farbstoff an sich.

Hippursäure, Meconsäure und Methylviolett. Erstere dunkelblau, letztere violett, Lösung grün.

Hippursäure, Meconsäure und Tropäolin. Erstere nicht gefärbt, letztere nach und nach violett, sich schliesslich mit sehr kleinen blauen Sphärolithen bedeckend.

#### Gemische von mehr als drei Stoffen.

Hippursäure, Phtalsäure, Methylviolett und Eosin. Violette Krystalle.

Succinamid, Meconsäure, Methylviolett, Modebraun, Malachitgrün und Magdalaroth. Fast undurchsichtige Sphärokrystalle.

#### Bedingungen der Farbstoffaufnahme.

Ueber den Vorgang der Einlagerung kann man sich, wie schon früher beschrieben <sup>1)</sup>, folgende Vorstellung machen. Ist beispielsweise die krystallisirende Substanz Meconsäure, der zugesetzte Farbstoff Saffranin, so besitzt die gemischte Lösung (als Lösung von Saffranin betrachtet) nicht nur einen Sättigungspunkt in Bezug auf Saffraninkrystalle, sondern auch in Bezug auf Meconsäurekrystalle. Wird nun bei fortschreitender Abkühlung der Sättigungspunkt der gefärbten Lösung (als Meconsäurelösung betrachtet) überschritten, so beginnt die Ausscheidung von Meconsäurekrystallen, solange aber die Lösung als *Saffraninlösung* betrachtet in Bezug auf die Krystalle noch

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 13. p. 510. 1881 u. Zeitschr. f. Kryst. 8. p. 439. 1883, sowie Molecularphysik. 1. p. 393 u. ff.



untersättigt ist, wachsen diese ungefärbt weiter. Erst wenn mit weiter sinkender Temperatur die Flüssigkeit als Saffraninlösung in Bezug auf die Meconsäurekrystalle ihren Sättigungspunkt erreicht, beginnt die Aufnahme von Saffranin und die bereits gebildeten Krystalle umgeben sich mit einer, bei fortgesetzt sinkender Temperatur immer dunkler werdenden gefärbten Rinde, ähnlich wie z. B. Alaun in einer mit Chromalaun gefärbten Lösung sich mit einer violetten, Chromalaun enthaltenden Rinde umgibt.

Ist diese Ansicht zutreffend, so wird man die intensivsten Färbungen erzielen können, wenn man ein Lösungsmittel wählt, welches in höherer Temperatur den Farbstoff leicht auflöst, in niedriger Temperatur dagegen nur wenig, denn es ist anzunehmen, dass die Sättigungstemperatur der Farbstofflösung in Bezug auf Farbstoffkrystalle nicht allzusehr verschieden sei von dem in Bezug auf die zu färbenden (Meconsäure-) Krystalle. In der That erzielt man die besten Resultate mit Lösungsmitteln, welche bei gewöhnlicher Temperatur den Farbstoff nur in geringem Maasse lösen, in der Wärme dagegen reichlich. Oft genügt dazu Wasser, entweder rein, z. B. bei Meconsäure mit Tropäolin 00, oder mit soviel Salzzusatz, dass der Farbstoff bei gewöhnlicher Temperatur fast ganz „ausgesalzen“ wird, z. B. bei Hippursäure und Chrysoidin. In anderen Fällen (namentlich bei alkohollöslichen Farbstoffen) bewährte sich besonders ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Wasser, Propylalkohol und Aethylalkohol.

Wesentlich ist ferner, dass nicht etwa mit Ausscheidung der zu färbenden (Meconsäure-) Krystalle, d. h. mit sinkender Concentration der Lösung in Bezug auf diese der Farbstoff in der Flüssigkeit leichter löslich werde, ein Fall, der besonders bei salzartigen Körpern eintritt und natürlich die Ausscheidung des Farbstoffs beeinträchtigt oder völlig hindert. Man sieht dann zuweilen bei sinkender Temperatur überall in der freien Flüssigkeit kleine Farbstoffkryställchen oder Tröpfchen sich ausscheiden und die Lösung sich entfärben, während umgekehrt in der Nähe der Krystalle im „Hofe“ derselben die Intensität der Färbung steigt und die bereits ausgeschiedenen Partikelchen sich wieder lösen. (Dunkle Höfe bei gelbem Blutlaugensalz mit Eosin).

Nimmt dagegen mit sinkender Concentration die Löslichkeit des Farbstoffs ab, so wird die Concentrationsänderung (Aufhebung der Uebersättigung) bei Ausscheidung der Krystalle die Farbstoffanlagerung unterstützen und man sieht in der That in allen Fällen, in welchem die Färbung auffallend stark eintritt, sich um die wachsenden Krystalle einen ganz oder nahezu farblosen Hof bilden (namentlich bei Erschwerung der Diffusion durch Zusatz von Gelatine), in welchem alle bereits ausgeschiedenen Farbstoffkrystalle, welche bei fortschreitendem Wachsthum der Krystalle von dem Hofe erreicht werden, sich wieder auflösen, ohne aber die Färbung des Hofes dadurch zu verstärken, indem eben der aufgelöste Farbstoff sofort entsprechend dem Verlauf der Niveau- und Stromlinien gegen die Krystalloberfläche hindiffundirt und sich dort gleichzeitig mit den Krystallmoleculen, mit diesen eine homogene, gefärbte Masse bildend, anlagert.

Ist die Erklärung richtig, so wird man auch erwarten dürfen, dass unter geeigneten Umständen eingebrachte Krystalle eine Lösung entfärben können, wie etwa eingebrachte Holzkohle, pflanzliche oder thierische Faser u. dergl., wenn nämlich der Sättigungspunkt der Farbstofflösung in Bezug auf die eingebrachten Krystalle schon bei einer Concentration erreicht wird, welche von der Sättigung in Bezug auf Farbstoffkrystalle noch weit entfernt ist.<sup>1)</sup>

Ich glaube in der That beobachtet zu haben, dass Phtalsäurekrystalle in Malachitgrünlösungen (selbst in relativ verdünnten) sich mit einer dünnen grünen Haut überziehen, indess ist die Beobachtung unsicher, da Temperaturschwankungen nicht ausgeschlossen waren und eine einigermaassen dicke gefärbte Rinde naturgemäss nicht entstehen kann, da, sobald eine Schicht des Farbstoffs sich auf der Krystalloberfläche abgelagert hat, diese sich wie die Oberfläche eines Farbstoffkrystalls verhält, und gegen den Angriff durch die verdünnte Lösung nur solange geschützt ist, als die unter- und zwischengelagerten Krystallmoleculé noch wirken können. Nur eine dem Mischungsverhältniss der Substanzen in der Lösung und der Temperatur angepassten Rinde aus Mischsubstanz kann der auflösenden

1) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 8. p. 527. 1883.

Kraft der Flüssigkeit widerstehen, eine solche kann sich aber nicht bilden, solange sich nicht gleichzeitig mit dem Farbstoff auch Krystallsubstanz aus der Lösung abscheidet. Ambronn<sup>1)</sup> beobachtete, dass frisch gespaltene Gyps- oder Kalkspathstücke in concentrirte Lösungen von Congoroth oder Methylenblau eingelegt, ein orientirtes Auskrystallisiren des Farbstoffs auf ihren Flächen und in feinen Spalten veranlassten und bringt damit auch die von ihm beobachtete oberflächliche dichroitische Färbung von Narceinkrystallen beim Einlegen derselben in Jod- oder Congorothlösung in Zusammenhang. Nach eigenen Beobachtungen glaube ich annehmen zu müssen, dass sich in beiden letztgenannten Fällen zunächst eine schwerlösliche Verbindung des Farbstoffs mit dem Narcein bildet, welche die Oberfläche der Krystalle überzieht und sie gegen weiteren Angriff schützt, indess bedarf die Erscheinung noch weiterer Aufklärung.

Von besonderem Interesse sind auch die Beobachtungen Ambronn's über die pleochroitische Färbung organischer Fasern und Membranen<sup>2)</sup>, sowie Gallerten. Sind diese in Wissenschaft und Technik in vielfältigster Weise benutzten Färbeprocesses bei amorphen Körpern, welchen sich beispielsweise auch die Farbstoffabsorption durch Thierkohle anschliesst, ihrem Wesen nach der Krystallfärbung verwandt, so ist zu schliessen, dass jene amorphen Körper eine ungemein grosse Oberfläche, d. h. sehr viele feine Poren besitzen, eine Folgerung, welche übrigens mit den auf Grund ihrer Bildungsweise aufgestellten Ansichten<sup>3)</sup> in bester Uebereinstimmung steht.

Van t'Hoff<sup>4)</sup>, welcher Mischkrystalle und amorphe Mischungen unter der gemeinsamen Bezeichnung „feste Lösungen“ zusammenfasst, ist der Ansicht, dass bei Bildung derselben, ähnlich wie bei Bildung gasförmiger und flüssiger Lösungen, eine *Diffusion* des einen Bestandtheils in den anderen stattfindet, sodass also beim Einbringen von Krystallen in eine Farbstofflösung sich nicht ein dünner Niederschlag bilden,

1) Ambronn, Ber. d. d. bot. Ges. 8. p. 114. 1889.

2) Ambronn, Ber. d. d. bot. Ges. 6. p. 227. 1888 u. Wied. Ann. 34. p. 340. 1888. Vgl. auch O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 11. p. 403. 1887.

3) Vgl. Molecularphysik. 1. p. 519. 525. 545. 547 u. 567 u. ff.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 325. 1890.

sondern der Farbstoff, wenn auch langsam, so doch stetig in das Innere hinein diffundiren würde. Mir scheint diese Ansicht nicht zulässig, ja ich hatte früher<sup>1)</sup> die Unmöglichkeit der Diffusion geradezu als charakteristisch für den festen Zustand hingestellt. Die Existenz einer Elasticitätsgrenze scheint mir nicht vereinbar mit dem Fortwandern von Molecülen in der festen Masse, wenn auch ein Wandern einzelner Atome von Molecül zu Molecül auch bei Krystallen in gewissen Fällen als erwiesen gelten muss.<sup>2)</sup>

Die Uebertragung der für flüssige Lösungen gefundenen gesetzmässigen Beziehungen auf Mischkrystalle und amorphe Mischungen, welche van t'Hoff erstrebt, dürfte auch ohne die Annahme einer Diffusion im festen Zustande möglich sein, wie ja auch eine Beeinflussung fester Körper hinsichtlich des Schmelzpunktes eintritt, wenn sich dieselben nur längs einer Fläche berühren<sup>3)</sup> und nicht miteinander gemischt sind.

Für Gallerten und organische Fasern, sowie für ähnliche fein-poröse amorphe Körper überhaupt zeigt sich, wie O. N. Witt<sup>4)</sup> nachgewiesen hat, allerdings eine ganz auffallende Analogie mit flüssigen Lösungen. Wird z. B. Seide in alkoholische Fuchsinlösung eingebracht, so färbt sie sich nicht; umgekehrt wird mit Fuchsin gefärbter Seide durch Alkohol das Fuchsin vollständig entzogen, ähnlich wie z. B. Wasser aus ätherischer Resorcinlösung beim Schütteln kein Resorcin aufnimmt, während Aether einer wässerigen Resorcinlösung beim Ausschütteln das Resorcin vollständig entzieht. Aus verdünntem Alkohol nimmt Seide einen Theil des Fuchsin auf, ähnlich wie Amylalkohol einer wässerigen Resorcinlösung einen Theil des Resorcins entzieht. Aus Fuchsinlösung in Wasser zieht Seide den Farbstoff vollständig an sich, ähnlich wie Aether das Resorcin aus wässriger Lösung vollständig aufnimmt.

Ich bin nun der Meinung, dass meine Ansicht<sup>5)</sup> ohne die gewagte Annahme der Existenz von „festen Lösungen“, d. h.

1) O. L., Wied. Ann. 25. p. 180. 1885. Vgl. dagegen die spätere Definition Molecularphysik. 1. p. 241. 1888.

2) O. L., Wied. Ann. 24. p. 21. 1885 u. 38. p. 396. 1889.

3) O. L., Wied. Ann. 24. p. 5. 1885.

4) O. N. Witt, Färberzeitung 1890/91, Heft 1.

5) O. L., Zeitschr. f. Kryst. 8. p. 527. 1888.

der Diffusion in festen Körpern, die Thatsachen ebenso gut erklärt. Aus alkoholischer Fuchsinlösung nimmt Seide kein Fuchsin auf, weil der Sättigungspunkt der Lösung in Bezug auf Seide nicht erreicht wird. Wässrige Fuchsinlösung ist in Bezug auf Seide stark übersättigt und scheidet daher rasch allen Farbstoff auf der Faser und in den feinen Poren derselben ab. Lösung in verdünntem Alkohol ist zwar ebenfalls übersättigt und scheidet Farbstoff aus, sobald aber hierdurch die Concentration unter einen bestimmten Procentgehalt gesunken ist, ist der Uebersättigungszustand nicht mehr vorhanden und die Farbstoffaufnahme ist somit beendet.

Ich habe übrigens die Theorie der festen Lösungen auch einer directen Probe unterworfen. Krystalle von Meconsäure, welche mit violetter Fettfarbe intensiv gefärbt waren, wurden längere Zeit in Petroleumäther eingelegt, welcher die violette Fettfarbe leicht löst. Weder hierdurch, noch auch durch wiederholtes Behandeln mit heissem Benzol konnte der Farbstoff aus den mikroskopisch dünnen Blättchen ausgezogen werden. Demgemäss ist keine merkbare Diffusion des Farbstoffes in der festen Masse möglich.

Ist derselbe Farbstoff zwei verschiedenen Krystallarten dargeboten und sind die Sättigungspunkte der Lösung in Bezug auf beide verschieden, so kann sich nur eine Krystallart färben, nämlich diejenige, für welche die Lösung stärker übersättigt ist. Sie wird nämlich so viel Farbstoff an sich heranziehen, dass die Lösung in Bezug auf sie gerade gesättigt, in Bezug auf die andere Art dagegen untersättigt ist, so dass sich auf letzterer kein Niederschlag bilden kann. Die Beobachtungen bestätigen dies. Lässt man z. B. eine mit Malachitgrün gefärbte Lösung von Phtalsäure und Meconsäure in Wasser krystallisiren, so färben sich die wachsenden Meconsäurekrystalle nur da, wo nicht wachsende Phtalsäurekrystalle in der Nähe sind; überall, wo Mekonsäurekrystalle in die Höfe von Phtalsäurekrystallen hineinwachsen, bleibt die Färbung aus. Ebenso vermag ein Phtalsäurekrystall ein Stück mit Malachitgrün gefärbte Gelatinefolie, welches in die Lösung eingebracht wird, zu entfärben, da der Sättigungspunkt der Lösung für Phtalsäure höher liegt als für Gelatine.

Wie ausserordentlich viel grösser die Anziehungskraft der

Phtalsäurekrystalle als die der Gelatine auf Malachitgrün ist, zeigt sich am besten, wenn man der gefärbten Lösung Gelatine bis zur Erzielung einer zähen Masse beimischt. Um die sich bildenden stark dunkelgrünen Phtalsäurekrystalle bilden sich in der Gelatine ausgedehnte, fast völlig farblose Höfe.

Einen besonders interessanten Fall der Farbstoffaufnahme (sowie auch Aufnahme von ungefärbten Stoffen) bilden jene dem analytischen Chemiker in grosser Zahl bekannten Fälle, in welchen ein sich bildender Niederschlag eine andere in Lösung befindliche Substanz „mitreisst“.

Die schon oben citirte von Kny beobachtete Bildung eines gefärbten Niederschlags von oxalsaurem Kalk bei langsamem Zusammentreten der beiden Reagentien in einer Eosinlösung bildet ein sehr deutliches Beispiel dafür. Die Entstehung der sogenannten „Farblacke“ bildet ein Gegenstück, insofern es sich dabei wohl meist um Aufnahme von Farbstoffen in amorphe Körper handelt.

Ich brachte einen solchen Farblack, nämlich mit Eosin gefärbtes schwefelsaures Blei, in eine krystallisirende Hippursäurelösung. Die Krystalle färbten sich roth, entzogen also dem unlöslichen Farblack das Eosin (wenigstens theilweise), weil der Sättigungspunkt der Eosinlösung für die Hippursäurekrystalle höher liegt als für das amorphe schwefelsaure Blei.

#### Structurstörungen.

Schon bei Besprechung des ersten Beispiels nicht isomorpher Einmischungen habe ich auf die sonderbaren Structurstörungen hingewiesen, welche durch die Aufnahme einer fremden Substanz in Krystalle erzeugt werden.<sup>1)</sup>

Bei fortgesetzter Farbstoffbeimischung werden diese Structurstörungen oft sehr eingreifend und bewirken eine völlige Aufblätterung des Krystalls in dünne Lamellen oder Zerkleinerung in sehr feine Trichiten.<sup>2)</sup>

Vermuthlich wird durch näheres Studium dieser Structurstörungen noch manche Aufklärung über den Bau der Krystalle oder die Vertheilung der Molecularkräfte an ihrer Oberfläche zu gewinnen sein. Ich schliesse dies namentlich daraus,

1) O. Lehmann, *Ztschr. f. Kryst.* I, p. 489. 1877.

2) *Ztschr. f. phys. Chem.* 8. p. 553. 1891.



dass die Störungen im allgemeinen bei Anwendung verschiedener färbender Substanzen verschiedene sind, z. B. für einen Stoff Aufblätterung in Lamellen, für einen zweiten Bildung feiner Trichiten zur Folge haben.

Besonders auffallende Einflüsse dieser Art beobachtete ich bei folgenden Gemengen:

1. *Succinamid* mit Vesuvin, Methylorange, Chrysoidin, Picrinsäure, Picraminsäure, Chinon, Methylenblau, Modebraun und Isatin.

2. *Sulfocarbamid* mit Chrysoidin, Indulin, Phosphin, Fuchsin, Alkaliblau, Congoroth, Aloëssäure, Purpurin, Santalin, Bordeauxroth, Anilinbraun und namentlich Hofmannsviolett und Modebraun.

3. *Succinsäure* mit Drachenblut, Aloëssäure und Chinin.

4. *Meconsäure* mit Karthaminsäure, Frangulinsäure, Chrysoidin, Picraminsäure, Alkaliblau, Safranin, Alizarin, Granatbraun und Methylenblau (mit letzterem sehr dunkel gefärbte Auswüchse).

5. *Hippursäure* mit Corallin, Rosolsäure, Fluorescein und Indulin.

6. *Phthalsäure* mit Marineblau, Purpurin, Santalin, Rosolsäure, Aloëssäure, Gummigutt, Drachenblut und Phosphin (mit letzterem aus gelatinehaltiger Lösung dunkel gefärbte Auswüchse).

7. *Mesaconsäure* mit Safranin, Phosphin, Santalin, Indulin, Methylviolett und Alkaliblau.

8. *Papaverin* mit Rosolsäure, Aurantia, Fluorescein und Aloëssäure.

9. *Schneefelsaures Chinin* mit Indulin und Chrysoidin.

10. *Anilsäure* mit Purpurin, Bismarckbraun und Safranin.

11. *Veratrinsäure* mit Congoroth, Fuchsin- und Malachitgrün.

12. *Protocatechusäure* mit Indulin.

Anscheinend sind die Structurstörungen im wesentlichen identisch mit denjenigen, welche man auch bei rascher Krystallisation aus schlechten oder eingedickten Lösungsmitteln beobachtet<sup>1)</sup>, dass wohl die eigentliche Ursache die gleiche ist.

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I. p. 479. 1877 und Molecularphysik, I. p. 354. u. ff.

Beispielsweise ist in Fig. 1 die mit steigender Farbstoffaufnahme steigende Deformation einer rechteckigen Tafel von Meconsäure aus gelatinehaltiger Lösung mit Malachitgrün dargestellt.

Fig. 2 zeigt einen beiderseits zugespitzten Meconsäurekrystall aus verdünntem Alkohol mit etwas Butylalkohol und Phenylblau krystallisierend. Fig. 3 Meconsäure mit Santalin und Marinblau gefärbt. Fig. 4 Phtalsäure aus wässriger Lösung mit Santalin sich ausscheidend; Fig. 5 Phtalsäure mit Meconsäure und Malachitgrün; Fig. 6 Hippursäure mit Purpurin;

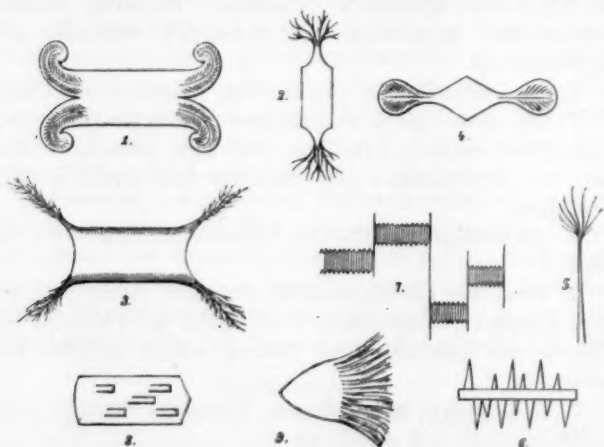


Fig. 7 Sulfoharnstoff mit Modebraun; Fig. 8 Papaverin (hemimorph) mit Gentianablau (einseitiges Hervortreten von Lamellen); Fig. 9 Papaverin mit Fluorescin sehr deutlich die Einseitigkeit der Structurstörung bei hemimorphen Substanzen zeigend.

Eine besonderes eigenartige Erscheinung wurde bei Succinamid mit Purpurin beobachtet. Die sich bildenden Kryställchen erfüllten ein scharf abgegränztes, sich allseitig wie ein Sphärokrystall ausbreitendes Gebiet, obschon sie völlig von einander getrennt schienen. Offenbar sind sie verbunden durch unsichtbar feine, strahlenartig sich ausbreitende Trichiten und entstehen durch plötzliche Verdickung dieser. In manchen

Fällen ist die Trichitenbildung bedingt durch die in Folge der Ausscheidung von Tröpfchen einer fremden Flüssigkeit an der Krystalloberfläche hervorgerufene Contactbewegung.<sup>1)</sup> Gleiches scheint auch für die durch Farbstoffzusätze veranlassten Auswüchse in manchen Fällen zuzutreffen. Die Tröpfchen, welche in diesem Falle die Strömungen in der Flüssigkeit durch Differenzen der Oberflächenspannung hervorrufen, sind übersättigte, vorwiegend Farbstoff enthaltende Tröpfchen, welche sich mit sinkender Temperatur aus der Lösung ausscheiden und auf der Krystalloberfläche ansetzen. Es bildet sich unter jedem solchen Tröpfchen ein Höcker, der sich rasch trichitenartig vergrößert, das Tröpfchen vor sich herschiebend und sich auf Kosten seines Farbstoffgehalts intensiv färbend, eventuell schliesslich geradezu in einen Farbstoffkrystall auswachsend.

#### Dichroismus.

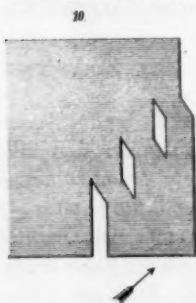
Von ganz besonderem Interesse ist die Frage nach der Ursache des Dichroismus. Wäre die Färbung der Krystalle nur bedingt durch äusserst feine regelmässig orientirt eingelagerte Farbstoffpartikelchen oder Farbstoffmolecul<sup>2)</sup>, so sollte man erwarten, dass sie nur der Intensität, nicht der Qualität nach verschieden wäre bei Krystallen verschiedener Substanzen, welche mit demselben Farbstoff gefärbt sind. Dies ist indess, wie man sich leicht aus der Liste der Beobachtungen überzeugen kann, und wie sich schon bei verschiedenen Modificationen derselben Substanz z. B. Protocatechusäure zeigt, im Allgemeinen nicht der Fall, wenigstens nicht dann, wenn man die Krystalle in der Lage und Form, in welcher sie sich gewöhnlich auszubilden pflegen, betrachtet. Eine genauere Untersuchung müsste allerdings etwa an kugelförmig geschliffenen Krystallen feststellen, ob nicht doch eine übereinstimmende Färbung bei bestimmter gegenseitiger Stellung vorhanden ist. Könnte man annehmen, dass es sich um relativ grobkörnige Einlagerungen handle, so wären auch Beugungserscheinungen

1) Vgl. Molecularphysik, 1. p. 357. u. ff.

2) Vgl. O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 393 und H. Ambrohn, Ber. d. d. botanischen Ges. 7. p. 113. 1889.

und Polarisationserscheinungen bei sehr engen Spalten<sup>1)</sup> mit zu berücksichtigen.

Der Umstand, dass auch durch Druck Dichroismus hervorgerufen werden kann<sup>2)</sup> im Verein mit der Thatsache, dass bei der Färbung starke Structurstörungen, somit auch wahrscheinlich starke innere Spannungen auftreten, lässt dagegen auch eine andere Erklärung möglich erscheinen<sup>3)</sup>. Indess könnte wohl ein durch Druck künstlich hervorgerufener Dichroismus nicht dasjenige Maass von Gleichförmigkeit zeigen, welches thatsächlich beobachtet wird. Einige Aufklärung in dieser Hinsicht versprechen Untersuchungen bei solchen Krystallen, welche innere Verschiebungen ohne Störung des Zusammenhangs gestatteten, sei es künstliche Zwillingbildung durch



Deformation ähnlich wie Kalkspath<sup>4)</sup> oder allotrope Umwandlung wie Protocatechusäure.<sup>5)</sup> Ein Beispiel für ersten Fall bieten die Krystalle von Succinamid, welche sich bei Einwirkung eines Drucks (in der Pfeilrichtung) deformiren wie Fig. 10 andeutet. Beispiele für den zweiten Fall bilden Protocatechusäure und Sulfocarbamidkrystalle. In beiden Fällen war keine deutliche Aenderung der Färbung oder

- des Dichroismus zu beobachten, was nicht für Annahme innerer Spannungen spricht.
- 1) Vgl. H. Ambronn, Wied. Ann. **48**. p. 717. 1893.
  - 2) Kundt, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 622, 1874; von Seherr-Thoss Wied. Ann. **6**. p. 270. 1879 und Ambronn, l. c. **34**. p. 342. 1888.
  - 3) Vgl. H. Ambronn, Ber. d. d. bot. Ges. **6**. p. 228. 1888. Die Beobachtungen an flüssigen Krystallen lassen übrigens erkennen, dass die Doppelbrechung und somit auch der Dichroismus nicht direct eine Wirkung des mechanischen Druckes, sondern eine Eigenschaft der Molecüle ist und dass also, wie auch schon v. Ebner, Sitzb. d. Wien. Acad. (2) **97**. 1888, aus dem anomalen optischen Verhalten des Kirsch- und Traganthgummis geschlossen hat, sehr wahrscheinlich der Dichroismus durch Druck nur auf theilweiser Parallelstellung anisotroper Molecüle bei der durch den Druck veranlassten Deformation beruht. (Vgl. auch Ambronn, Ber. d. d. bot. Ges. **7**. p. 103. 1889.)

4) Molecularphysik, **1**. p. 68.

5) l. c. **1**. p. 73.

Zwischen der Intensität der Doppelbrechung und der Stärke des Dichroismus künstlich gefärbter Krystalle scheint allerdings eine gewisse Beziehung vorhanden zu sein, derart, dass der stärker gebrochene Strahl am stärksten absorbiert wird, indess bedarf dieselbe genauerer Prüfung durch specielle Versuche, und erklärt sich wohl durch die Gesetzmässigkeit der gegenseitigen Orientirung von Grundsubstanz und Farbstoff.

#### Sectorenbildung.

Wie schon früher<sup>1)</sup> hervorgehoben wurde, ist die Farbstoffaufnahme im Allgemeinen nicht auf allen Flächen eine gleichmässige d. h. der Sättigungspunkt der Farbstofflösung in Bezug auf den Krystall ist auf verschiedenen Flächen desselben verschieden, eine Krystallkugel würde sich also nicht auf allen Punkten der Oberfläche gleichmässig mit farbiger Rinde überziehen. Die Folge hiervon ist die Ausbildung farbiger Sektoren Fig. 11, ja es scheint, z. B. bei Meconsäure gefärbt mit Methylviolett, dass auch die Orientirung der angelagerten Molecüle auf verschiedenen Flächen eine verschiedene sein kann, da sich die Sektoren nicht nur durch die Intensität der Färbung, sondern auch durch die Art derselben, zwei Sektoren blau, die anderen violett, unterscheiden.



Fälle, in welchen die Sectorenbildung deutlich hervortritt, sind ausser dem genannten beispielsweise: Meconsäure mit Magdalaroth, Purpurin, Chrysoidin oder Methylorange, Hämatoxylin mit Safranin etc.

#### Schichtkrystalle.

In manchen Fällen bilden sich ähnlich wie schon in dem ältesten von mir beobachteten Falle (Salmiak mit Kupferchlorid) Auswüchse aus regelmässig orientirt angewachsenen Kryställchen der färbenden Substanz gebildet, zuweilen auch geschichtete Krystalle aus alternirenden Lagen von Grundsubstanz und Farbstoffkrystallen gebildet. Besonders auffällig

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. § 3. 8. p. 552. 1891.

wurde solche regelmässig orientirte Anlagerung oder Bildung von Schichtkrystallen bei folgenden Gemengen beobachtet:

Phtalsäure	mit	Saffranin.
"	"	Chinon.
"	"	Methylorange.
Succinamid	mit	Metanitroparatoluidin.
"	"	Santalin.
"	"	Isatin.
"	"	Chinon.
"	"	Meconsäure und Methylviolett.
Maleinsäure	mit	Metanitroparatoluidin.
"	"	Methylviolett.
"	"	Saffranin.
Mesaconsäure	mit	Metanitroparatoluidin.
"	"	Saffranin.
Anilsäure	mit	Metanitroparatoluidin.
Bernsteinsäure	mit	Chinon.
"	"	Methylorange.
Veratrinsäure	mit	Picraminsäure.
"	"	Chinon.
Sulfoharnstoff	mit	Azobenzol (neue Verbindung).
Protocatechusäure	mit	Metanitroparatoluidin.
"	"	Isatin.
Meconsäure	mit	Protocatechusäure.
"	"	Methylorange.

Findet das Wachsthum rasch statt, so ist die Zusammenlagerung in der Regel nicht streng regelmässig, sondern ganz wie sich auch von einheitlichen Krystallen ungenau orientirte und gekrümmte Zweige ablösen, so setzen sich auch die fremden Moleküle ungenau orientirt an und es entsteht ein wirres Conglomerat, das sich im wesentlichen nur noch durch seine Eigenschaft zu wachsen als Krystall charakterisirt. (Beispiele: Phtalsäure oder Bernsteinsäure, oder Meconsäure mit Metanitroparatoluidin, Hämatoxylin mit Picraminsäure, Bernsteinsäure mit Picrinsäure u. s. w.).

Nachdem oben bemerkt wurde, dass auch amorphe Körper wie Gelatine etc. insofern die Eigenschaft haben zu wachsen, als sich beispielsweise Farbstoffe bei Ueberschreitung des



Sättigungspunktes an sie ansetzen, erscheint es merkwürdig, warum amorphe Körper nicht auch durch Ansetzen gleichartiger Moleküle ähnlich wie Krystalle sich vergrössern können. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, dass sie sich von den Krystallen nicht einfach durch die Anordnung, sondern auch durch die Art der Moleküle unterscheiden,<sup>1)</sup> so dass unter gewöhnlichen Umständen die krystallisirbare Substanz niemals einen Sättigungspunkt in Bezug auf die amorphe erreichen kann.

#### Farblose Mischkrystalle.

Bei Mischungen von Meconsäure und Bernsteinsäure, ebenso bei Meconsäure und Succinamid beobachtete ich unter Umständen Bildung ähnlicher verworrener Aggregate, wie sie soeben für Gemenge farbloser und farbiger Substanzen beschrieben wurden. Das Auftreten derselben weist darauf hin, dass die genannten Stoffe in beschränktem Maasse Mischkrystalle bilden können. Durch weiteres Suchen nach solchen Structurstörungen beim Zusammenkrystallisiren farbloser Substanzen würde es voraussichtlich möglich sein, auch Fälle der Bildung farbloser Mischkrystalle nicht isomorpher Stoffe in grösserer Zahl aufzufinden.<sup>2)</sup>

#### Einfluss von Verdickungsmitteln.

Da Verdickungsmittel, welche einer krystallisirenden Lösung zugesetzt werden, ähnliche Structurstörungen bei den wachsenden Krystallen erzeugen wie die Aufnahme von Farbstoffen, schien es von Interesse zu untersuchen, was geschieht, wenn beide Stoffe zugleich zugesetzt werden. Das Ergebniss war, dass die Krystalle dann sehr grosse Neigung zur Sphärolithenbildung erhalten, sich etwas intensiver färben und sehr breite, fast farblose Höfe um sich erzeugen. Ein sehr schönes Präparat war z. B. Meconsäure mit Methylviolett und Gelatine. Die Krystalle waren blau, die Lösung grün. Ebenfalls sehr gute Resultate gab Meconsäure mit Malachitgrün und Gelatine, ferner Phtalsäure mit Malachitgrün und Gelatine, wobei sich neben den sehr intensiv grün gefärbten gewöhnlichen Krystallen

1) Vgl. Molecularphysik. 1. p. 703 u. ff.

2) Hierher gehören auch die von Warburg durch Elektrolyse nachgewiesenen Mischkrystalle von Quarz und Natronwasserglas.

noch messinggelb glänzende, grauviolette, stark dichroitische ausbildeten. Weitere gute Präparate wurden erhalten mit Phtalsäure, Gelatine und Fuchsin oder Phosphin, Hofmannsviolett, Modebraun, Alkaliblaue, ferner mit Hippursäure, Meconsäure, Tropäolin 00 und Gelatine. In letzterem Falle schieden sich gelbbraune Krystalle aus violetter Lösung aus.

Ob in diesen Fällen ausser dem Farbstoff auch etwas von dem Verdickungsmittel einkrystallisirt und vielleicht geradezu die Structurstörungen durch das Verdickungsmittel allein auf solchen Einlagerungen beruhen, mag dahingestellt bleiben. Es scheint sogar nicht undenkbar, dass in manchen Fällen etwas von dem Lösungsmittel in variablem Verhältniss einkrystallisirt.

#### **Schlussbemerkungen.**

Die Möglichkeit Krystalle zu färben und die auftretenden Unterschiede bei veränderter Wahl von Farbstoff und Krystall dürften für analytische Zwecke, insbesondere für die Krystallanalyse in manchen Fällen grossen Nutzen gewähren. Man wird auch vielleicht im Stande sein aus einem Gemisch von Farbstoffen einen durch eine krystallisirbare Substanz zu isoliren, sei es um sein Vorhandensein zu beweisen oder ihn zu reinigen.

Für Demonstrationen über Krystallwachsthum bietet die Färbung der Krystalle den grossen Vortheil, dass man dieselben deutlich aus der Lösung hervortretend zeigen kann, während sonst insbesondere bei geringer Differenz der Brechungsexponenten von Krystallen und Lösung die Contouren zuweilen sehr schwer zu erkennen sind.

Den grössten Nutzen darf man aber wohl von einem näheren Studium der Sättigungserscheinungen, der Structurstörungen und des Dichroismus für die Erkenntniss der Wirkungsweise der Molekularkräfte und des Krystallaufbaues erhoffen.

Karlsruhe, 31. October 1893.

---

#### 4. Ueber die Phasendänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen; von P. Drude.

(Fortsetzung von Wied. Ann. 50. p. 595.)

##### II. Theoretischer Theil.

12. Allgemeine Formeln für die Intensität des an zwei dünnen Schichten beliebiger Medien reflectirten Lichtes.

Es soll die in der Ueberschrift genannte Aufgabe behandelt werden, weil wir dadurch den Schlüssel zur theoretischen Behandlung aller im „experimentellen Theil“ besprochenen Beobachtungen gewinnen.

Die Medien, welche successive vom Lichtstrahl durchlaufen werden, seien 0, 1, 2, 3 genannt. Sie sollen in parallelen Ebenen aneinandergrenzen; ihre gemeinsame Normale sei als  $z$ -Richtung genommen, positiv gerechnet im Sinne der Fortpflanzung des einfallenden Lichtes. Die Dicken der Medien 1 und 2 seien  $l_1$  und  $l_2$ .

In jedem Medium, abgesehen vom Medium 3, giebt es einen einfallenden, nach der positiven  $z$ -Axe sich fortpflanzenden Wellenzug und einen reflectirten Wellenzug, welcher sich nach der negativen  $z$ -Axe fortpflanzt. Für senkrechte Incidenz lauten daher die Gleichungen des Lichtvectors für die in den vier Medien einfallenden Wellen:

$$(11) \quad \begin{cases} s_0^e = E e^{\frac{i}{\tau}(t - \pi_0 z)}, & s_1^e = D_1 e^{\frac{i}{\tau}(t - \pi_1 z)}, \\ s_2^e = D_2 e^{\frac{i}{\tau}(t - \pi_2 z)}, & s_3^e = D_3 e^{\frac{i}{\tau}(t - \pi_3 z)}, \end{cases}$$

dagegen für die in den drei ersten Medien reflectirten Wellen:

$$(12) \quad \begin{cases} s_0^r = R_0 e^{\frac{i}{\tau}(t + \pi_0 z)}, & s_1^r = R_1 e^{\frac{i}{\tau}(t + \pi_1 z)}, \\ s_2^r = R_2 e^{\frac{i}{\tau}(t + \pi_2 z)}, \end{cases}$$

dabei ist  $\tau = T/2\pi$ , wo  $T$  die Schwingungsdauer des angewandten Lichtes ist,  $t$  bedeutet die Zeit,  $i$  die imaginäre

Einheit. Es sind im allgemeinsten Falle  $\pi_0, \pi_1, \pi_2, \pi_3$  complexe Zahlen, nämlich es ist:

$$(13) \quad \begin{cases} \pi_0 = \frac{1}{\sqrt{a_0}} = \frac{n_0(1 - i\kappa_0)}{V}, & \pi_1 = \frac{1}{\sqrt{a_1}} = \frac{n_1(1 - i\kappa_1)}{V}, \\ \pi_2 = \frac{1}{\sqrt{a_2}} = \frac{n_2(1 - i\kappa_2)}{V}, & \pi_3 = \frac{1}{\sqrt{a_3}} = \frac{n_3(1 - i\kappa_3)}{V}, \end{cases}$$

wobei  $n_0, n_1, n_2, n_3$ , die Brechungsexponenten der vier Medien gegen den leeren Raum bedeuten, für welchen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes mit  $V$  bezeichnet ist. Die  $\kappa$  heissen die Absorptionsindices der vier Medien, die Producte  $n\kappa$  ihre Absorptionscoefficienten. — Die durch die Gleichungen (13) definirten complexen Grössen  $a_0, a_1, a_2, a_3$  sollen kurz die (complexen) optischen Constanten der vier Medien genannt werden.

Die Grössen  $E, D_1, \dots R_1 \dots$  sind ebenfalls im allgemeinen Falle complexe Grössen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man aber  $E$  als reell annehmen. Es bedeutet dann  $E$  die Amplitude des einfallenden Lichtes. Bringt man  $R_0$  in die Form:

$$(14) \quad R_0 = R_0 e^{i\Delta_0},$$

$D_1$  in die Form:  $D_1 = D_1 e^{i\Delta'_{01}}$ , wo  $R_0, D_1, \Delta_0, \Delta'_{01}$  reelle Grössen sind, so bedeuten  $R_0$  und  $D_1$  die Amplituden des an der Grenze 01 reflectirten und des gebrochenen Lichtes,  $\Delta_0$  und  $\Delta'_{01}$  die durch Reflexion und Brechung an dieser Grenze herbeigeführten Phasenbeschleunigungen.

Die eigentliche Bedeutung der Formeln (11) und (12) ist, dass der Lichtvector  $s$  in den verschiedenen Medien gleich dem reellen Theile der auf der rechten Seite jener Gleichungen stehenden complexen Grössen ist. — Man kann aber zweckmässig, um Mühe zu sparen, die Rechnung so durchführen, dass  $s$  den complexen Grössen selbst gleich gesetzt wird, und am Schlusse der Rechnung, wenn es sich um die Discussion irgend welcher physikalischen Verhältnisse, z. B. der Lichtintensität des reflectirten Lichtes, handelt, wieder zu der eigentlichen Bedeutung der Formeln (11) und (12) zurückkehren, und in den Schlussgleichungen die reellen von den imaginären Bestandtheilen trennen.

An den Grenzen der Medien 0, 1, 2, 3 z. B. an der Grenze 01, sind nun, wenn man die Rechnung für den Fresnel'schen Lichtvector durchführen will, folgende Bedingungen zu erfüllen:

$$(15) \quad s_0^e + s_0^r = s_1^e + s_1^r, \quad \frac{\partial}{\partial z} (s_0^e + s_0^r) = \frac{\partial}{\partial z} (s_1^e + s_1^r);$$

für den Neumann'schen Lichtvector gelten die Grenzbedingungen:

$$(16) \quad s_0^e + s_0^r = s_1^e + s_1^r, \quad \alpha_0 \frac{\partial}{\partial z} (s_0^e + s_0^r) = \alpha_1 \frac{\partial}{\partial z} (s_1^e + s_1^r).$$

Diese Grenzbedingungen liefern alle mechanischen Theorien, wie die electromagnetische Lichttheorie.<sup>1)</sup> Sie haben in allen bisher der Beobachtung unterzogenen Fällen der Erfahrung gut entsprochen. Ob man das Formelsystem (15) oder das System (16) anwendet, macht für die Berechnung der in unserem Falle beobachteten Erscheinungen keinen Unterschied.<sup>2)</sup> Ich will die Formeln (16) benutzen, um den Anschluss an eine frühere Arbeit<sup>3)</sup> von mir zu gewinnen, in welcher die Rechnung nur für drei Medien 0, 1, 2 durchgeführt ist.

Besitzen die successiven drei Grenzflächen der vier Medien 0, 1, 2, 3 die  $z$ -Coordinationen: 0,  $l_1$ ,  $l_1 + l_2$ , so folgt aus den Gleichungen (11), (12) und (16), da nach (13)  $\alpha_0 \pi_0 = (1/\pi_0)$ ,  $\alpha_1 \pi_1 = (1/\pi_1)$  etc.

$$(17) \quad \begin{cases} E + R_0 = D_1 + R_1, \\ D_1 e^{-\frac{i}{\tau} \pi_1 l_1} + R_1 e^{+\frac{i}{\tau} \pi_1 l_1} = D_2 e^{-\frac{i}{\tau} \pi_2 l_1} + R_2 e^{+\frac{i}{\tau} \pi_2 l_1}, \\ D_2 e^{-\frac{i}{\tau} \pi_2 (l_1 + l_2)} + R_2 e^{+\frac{i}{\tau} \pi_2 (l_1 + l_2)} = D_3 e^{-\frac{i}{\tau} \pi_3 (l_1 + l_2)}. \end{cases}$$

$$(18) \quad \begin{cases} E - R_0 = \frac{\pi_0}{\pi_1} (D_1 - R_1), \\ D_1 e^{-\frac{i}{\tau} \pi_1 l_1} - R_1 e^{+\frac{i}{\tau} \pi_1 l_1} = \frac{\pi_1}{\pi_2} \left( D_2 e^{-\frac{i}{\tau} \pi_2 l_1} - R_2 e^{+\frac{i}{\tau} \pi_2 l_1} \right), \\ D_2 e^{-\frac{i}{\tau} \pi_2 (l_1 + l_2)} - R_2 e^{+\frac{i}{\tau} \pi_2 (l_1 + l_2)} = \frac{\pi_2}{\pi_3} D_3 e^{-\frac{i}{\tau} \pi_3 (l_1 + l_2)}. \end{cases}$$

1) Vgl. P. Drude, Gött. Nachr. Nr. 10. p. 366. 1892.

2) P. Drude, l. c. p. 410.

3) P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 126. 1891.

Durch Addition der beiden ersten, der beiden zweiten und der beiden dritten Gleichungen dieser Systeme (17) und (18) gewinnt man:

$$(19) \begin{cases} 2E = D_1 \left(1 + \frac{\pi_0}{\pi_1}\right) + R_1 \left(1 - \frac{\pi_0}{\pi_1}\right) \\ 2D_1 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1} = D_2 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_2 l_1} \left(1 + \frac{\pi_1}{\pi_2}\right) + R_2 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 l_1} \left(1 - \frac{\pi_1}{\pi_2}\right), \\ 2D_2 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_2 (l_1 + l_2)} = D_3 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_3 (l_1 + l_2)} \left(1 + \frac{\pi_2}{\pi_3}\right). \end{cases}$$

Durch entsprechende Subtraction der Gleichungen (17) und (18) folgt dagegen:

$$(20) \begin{cases} 2R_0 = D_1 \left(1 - \frac{\pi_0}{\pi_1}\right) + R_1 \left(1 + \frac{\pi_0}{\pi_1}\right), \\ 2R_1 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1} = D_2 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_2 l_1} \left(1 - \frac{\pi_1}{\pi_2}\right) + R_2 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 l_1} \left(1 + \frac{\pi_1}{\pi_2}\right), \\ 2R_2 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 (l_1 + l_2)} = D_3 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_3 (l_1 + l_2)} \left(1 - \frac{\pi_2}{\pi_3}\right). \end{cases}$$

Nach den Gleichungen (19) und (20) ist es leicht möglich, sowohl  $E$  wie  $R_0$  als nur abhängig von  $D_3$  darzustellen. Durch Division der beiden so entstehenden Gleichungen fällt  $D_3$  heraus und es resultirt mit Benützung der Abkürzungen:

$$(21) \begin{cases} p_1 = e^{+\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1}, & q_1 = e^{-\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1}, \\ p_2 = e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 l_2}, & q_2 = e^{-\frac{i}{\tau}\pi_2 l_2}. \end{cases}$$

$$(22) \begin{cases} -\frac{R_0}{E} = \frac{p_1(\pi_0 - \pi_1)[p_2(\pi_1 + \pi_2)(\pi_2 + \pi_3) + q_2(\pi_1 - \pi_2)(\pi_2 - \pi_3)]}{p_1(\pi_0 + \pi_1)[p_2(\pi_1 + \pi_2)(\pi_2 + \pi_3) + q_2(\pi_1 - \pi_2)(\pi_2 - \pi_3)]} \\ \quad + \frac{q_1(\pi_0 + \pi_1)[p_2(\pi_1 - \pi_2)(\pi_2 + \pi_3) + q_2(\pi_1 + \pi_2)(\pi_2 - \pi_3)]}{+ q_1(\pi_0 - \pi_1)[p_2(\pi_1 - \pi_2)(\pi_2 + \pi_3) + q_2(\pi_1 + \pi_2)(\pi_2 - \pi_3)]}. \end{cases}$$

13. *Es sei nur das Medium 2 ein absorbirendes.* Dieser Fall ist bei den mit den Silberschichten angestellten Experimenten realisirt. Die optischen Constanten des Mediums 2 (des Metalls), d. h.  $n_2$  und  $n_2 \kappa_2$  sollen ohne untere Indices, d. h. durch  $\pi$  und  $\pi \kappa$  bezeichnet werden. — Von den Grössen  $\pi$  ist nur  $\pi_2$  complex, während  $\pi_0, \pi_1, \pi_3$  reell sind. Es sind daher  $p_1$  und  $q_1$  conjugirt complexe Grössen, dagegen  $p_2$  und  $q_2$  nicht. Wir wollen setzen:



$$(23) \quad p_1 = e^{i\beta_1}, \quad q_1 = e^{-i\beta_1}, \quad p_2 = \sigma \cdot e^{i\beta_2}, \quad q_2 = \frac{1}{\sigma} e^{-i\beta_2},$$

wo  $\beta_1, \beta_2$  und  $\sigma$  reelle Grössen bezeichnen.

Nach den Gleichungen (21) und (13) muss sein

$$(24) \quad \beta_1 = \frac{\pi_1 l_1}{r} = \frac{2\pi n_1 l_1}{TV} = 2\pi \frac{l_1}{\lambda_1},$$

wo  $\lambda_1$  die Wellenlänge des angewandten Lichtes im Medium 1 bedeutet; ferner:

$$(25) \quad \sigma = e^{2\pi n n \frac{l_2}{\lambda}}, \quad \beta_2 = 2\pi n \frac{l_2}{\lambda},$$

wo  $\lambda$  die Wellenlänge des angewandten Lichtes im freien Aether bedeutet.

Schliesslich mag zur Abkürzung gesetzt werden:

$$(26) \quad \begin{cases} p_2(\pi_1 + \pi_2)(\pi_2 + \pi_3) + q_2(\pi_1 - \pi_2)(\pi_2 - \pi_3) = A + Bi, \\ p_2(\pi_1 - \pi_2)(\pi_2 + \pi_3) + q_2(\pi_1 + \pi_2)(\pi_2 - \pi_3) = C + Di, \end{cases}$$

wo  $A, B, C, D$  reelle Grössen sind.

Es soll nun die Intensität des reflectirten Lichtes discutirt werden. Dieselbe ist proportional dem Quadrat der Amplitude  $R_0$ , d. h. (nach (14)) dem Quadrat des Moduls der complexen Grösse  $R_0$ . Das Verhältniss  $J_r:J_e$  der Intensitäten des reflectirten und des einfallenden Lichtes wird also erhalten, indem man die Gleichung (22) mit ihrer conjugirt complexen multiplicirt. Da nun  $p_1$  und  $q_1$  conjugirt complex sind, so entsteht:

$$\frac{J_r}{J_e} = \frac{p_1(\pi_0 - \pi_1)(A + Bi) + q_1(\pi_0 + \pi_1)(C + Di)}{p_1(\pi_0 + \pi_1)(A + Bi) + q_1(\pi_0 - \pi_1)(C + Di)} \cdot \frac{q_1(\pi_0 - \pi_1)(A - Bi) + p_1(\pi_0 + \pi_1)(C - Di)}{q_1(\pi_0 + \pi_1)(A - Bi) + p_1(\pi_0 - \pi_1)(C - Di)}.$$

Durch Ausführung der Multiplication erhält man, da nach (23)

$$p_1^2 + q_1^2 = 2 \cos 2\beta_1, \quad p_1^2 - q_1^2 = 2i \sin 2\beta_1 \text{ ist:}$$

$$\frac{J_r}{J_e} = \frac{(\pi_0 - \pi_1)^2(A^2 + B^2) + (\pi_0 + \pi_1)^2(C^2 + D^2) + 2 \cos 2\beta_1(\pi_0^2 - \pi_1^2)(AC + BD)}{(\pi_0 - \pi_1)^2(C^2 + D^2) + (\pi_0 + \pi_1)^2(A^2 + B^2) + 2 \cos 2\beta_1(\pi_0^2 - \pi_1^2)(AC + BD)} \\ + \frac{2 \sin 2\beta_1(\pi_0^2 - \pi_1^2)(AD - BC)}{+ 2 \sin 2\beta_1(\pi_0^2 - \pi_1^2)(AD - BC)}.$$

oder schliesslich:

$$(27) \quad \frac{J_r}{J_e} = 1 - \frac{4\pi_0\pi_1(A^2 + B^2 - C^2 - D^2)}{(\pi_0 - \pi_1)^2(C^2 + D^2) + (\pi_0 + \pi_1)^2(A^2 + B^2)} \\ + 2(\pi_0^2 - \pi_1^2)[\cos 2\beta_1(AC + BD) + \sin 2\beta_1(AD - BC)]$$

Bei den angestellten Versuchen ist nun  $l_1$ , d. h.  $\beta_1$ , als variabel anzusehen. Die Intensität  $J_r$  des reflectirten Lichtes wird daher ein Minimum, wenn der Nenner des auf der rechten Seite von (27) stehenden Bruches ein Minimum wird, d. h. falls ist

$$(28) \quad \begin{cases} [\cos 2\beta_1 (AC + BD) + \sin 2\beta_1 (AD \\ - BC)] (\pi_0^2 - \pi_1^2) = \text{Minimum.} \end{cases}$$

Bei den unter § 1—4 aufgeführten Versuchen, d. h. bei der Reihenfolge Glas-Luft-Silber-Glas der Medien ist nun  $\pi_0 > \pi_1$ , die Interferenzfransen liegen daher an solchen Dicken  $l_1$  des Luftkeils, für welche ist:

$$(29) \quad \cos 2\beta_1 (AC + BD) + \sin 2\beta_1 (AD - BC) = \text{Min.}$$

Dagegen ist bei den unter § 5 aufgeführten Versuchen, d. h. bei der Reihenfolge Luft-Glas-Silber-Luft der Medien,  $\pi_0 < \pi_1$ , daher liegen die Interferenzfransen an Stellen des Glaskiels, für welche ist:

$$(30) \quad \cos 2\beta_1 (AC + BD) + \sin 2\beta_1 (AD - BC) = \text{Max.}$$

Durch Differentiation des auf der linken Seite von (29) und (30) stehenden Ausdrucks ergibt sich nun, dass derselbe einen Minimal- resp. Maximalwerth annimmt für

$$(31) \quad \text{tg } 2\beta_1 = \frac{AD - BC}{AC + BD}$$

und zwar ist nach dem Vorzeichen, welches die Ausdrücke  $AD - BC$  und  $AC + BD$  besitzen, leicht zu beurtheilen, für welchen von den beiden der Gleichung (31) genügenden Werthen von  $\beta_1$  die linke Seite von (29) ein Minimum wird, d. h. negativ, und für welchen Werth von  $\beta_1$  ein Maximum, d. h. positiv. — Es handelt sich jetzt also nur noch um Bestimmung der Grössen  $AC + BD$  und  $AD - BC$ ,

14. Setzt man in den Gleichungen (26) die Werthe für  $p_2, q_2, \pi_1, \pi_2, \pi_3$  nach (23) und (13) ein und lässt den gemeinsamen Factor  $1/V^2$  fort, auf den es nicht weiter ankommt, so entsteht:

$$\begin{aligned} A + Bi &= \sigma \cdot e^{i\beta_1} (n_1 + n - inx)(n - inx + n_3) + \frac{1}{\sigma} e^{-i\beta_1} (n_1 - n \\ &\quad + inx)(n - inx - n_3), \\ C + Di &= \sigma \cdot e^{i\beta_1} (n_1 - n + inx)(n - inx + n_3) + \frac{1}{\sigma} e^{-i\beta_1} (n_1 + n \\ &\quad - inx)(n - inx - n_3). \end{aligned}$$

Den Werth für  $C - Di$  erhält man, wenn man in der letzten Gleichung  $i$  mit  $-i$  vertauscht. Es ist also:

$$C - Di = \sigma \cdot e^{-i\beta_2} (n_1 - n - inx)(n + inx + n_3) + \frac{1}{\sigma} e^{i\beta_2} (n_1 + n + inx)(n + inx - n_3).$$

Multipliziert man diese Gleichung mit der für  $A + Bi$  erhaltenen Gleichung, so entsteht auf der linken Seite:

$$AC + BD - i(AD - BC).$$

Man erhält also die Werthe von  $AC + BD$  und  $AD - BC$  einzeln, wenn man in dem Resultat die reellen und imaginären Bestandtheile voneinander trennt. Man gewinnt so:

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} AC + BD &= (n_1^2 - n^2 - n^2 x^2) \left[ \sigma^2 ((n + n_3)^2 + n^2 x^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sigma^2} ((n - n_3)^2 + n^2 x^2) \right] + 2(n_1^2 + n^2 \\ &\quad + n^2 x^2) [\cos 2\beta_2 (n^2 + n^2 x^2 - n_3^2) \\ &\quad - \sin 2\beta_2 \cdot 2n x \cdot n_3], \\ \frac{AD - BC}{2n_1} &= n x \left[ \sigma^2 ((n + n_3)^2 + n^2 x^2) - \frac{1}{\sigma^2} ((n - n_3)^2 \right. \\ &\quad \left. + n^2 x^2) \right] - 2n [\cos 2\beta_2 \cdot 2n x n_3 + \sin 2\beta_2 (n^2 \\ &\quad + n^2 x^2 - n_3^2)]. \end{aligned} \right.$$

15. Bevor die mitgetheilten Formeln auf weitere specielle Fälle angewandt werden, soll die Phasenänderung  $A_{12}$  berechnet werden, welche das Licht durch Reflexion an einer Metallschicht der Dicke  $l_2$  erfährt, welche von den Medien 1 und 3 umgeben ist. — Dieser Fall der Reflexion an nur einer dünnen Schicht lässt sich sofort aus der allgemeinen Formel (22), welche für die Reflexion an zwei dünnen Schichten gilt, ableiten, wenn man in jener Formel die Dicke der zweiten Schicht als unendlich gross annimmt und sie mit einer derartigen Absorption behaftet denkt, dass von ihrer Hinterfläche kein Licht mehr nach vorn reflectirt wird. Es hat dies den Effect, dass nach (21)  $p_2$  unendlich gross wird und  $q_2$  verschwindet. Folglich wird nach (22):

$$-\frac{R_0}{E} = \frac{p_1(\pi_0 - \pi_1)(\pi_1 + \pi_2) + q_1(\pi_0 + \pi_1)(\pi_1 - \pi_2)}{p_1(\pi_0 + \pi_1)(\pi_1 + \pi_2) + q_1(\pi_0 - \pi_1)(\pi_1 - \pi_2)}$$

Vertauscht man nun die Indices 0, 1, 2 mit den Indices 1, 2, 3, da dieses die successive vom Licht durchstrahlten Medien sein sollen, so wird der Zähler dieser letzten Gleichung mit  $C + Di$  der Formel (26), der Nenner mit  $A + Bi$  identisch. Bringt man ferner  $R_0$  nach (14) auf die Form  $R_0 \cdot e^{i\Delta_0}$ , so bedeutet  $\Delta_{12}$  die durch Reflexion herbeigeführte Phasenbeschleunigung. Es ist also

$$-\frac{R_0 e^{i\Delta_0}}{E} = \frac{C + Di}{A + Bi} = \frac{AC + BD + i(AD - BC)}{A^2 + B^2},$$

folglich

$$(33) \quad \operatorname{tg} \Delta_{12} = \frac{AD - BC}{AC + BD}.$$

Da  $\cos \Delta_{12} = -(AC + BD)$ ,  $\sin \Delta_{12} = -(AD - BC)$  ist, so ist  $\Delta_{12}$  identisch mit dem durch die Gleichung (29) und (31) bestimmten Winkel  $2\beta_1$ , dagegen um  $\pi$  verschieden von dem durch die Gleichungen (30) und (31) bestimmten Winkel  $2\beta_1$ .

16. Die bei der Combination Glas — Luft — Silber — Glas sichtbaren Interferenzfransen liegen nach § 13 an denjenigen Stellen des zwischen vorderer Glasplatte und Silber befindlichen Luftkeils, für welche die Dicke (wir haben dieselbe im „experimentellen Theil“  $l_1'$  genannt) den Werth hat:

$$(34) \quad \frac{l_1'}{\lambda} + \frac{h}{2} = \frac{\beta_1}{2\pi} = \frac{\Delta_{12}}{4\pi},$$

wo  $h$  eine ganze Zahl ist.

Erfolgt die Reflexion nicht am Silber, sondern an einem vom Silber entblösstem Streifen  $A$ , so treten Interferenzfransen auf an Stellen des Luftkeils, für welche seine Dicke (wir haben sie oben  $l_1 + l_2$  genannt) den Werth hat:

$$(35) \quad \frac{l_1 + l_2}{\lambda} + \frac{h'}{2} = 0.$$

Durch Subtraction der Gleichungen (34) und (35) folgt:

$$\frac{l_1' - l_1}{\lambda} - \frac{l_2}{\lambda} + \frac{h - h'}{2} = \frac{\beta_1}{2\pi} = \frac{\Delta_{12}}{4\pi}.$$

Nun ist oben auf p. 599, Bd. 50 Gleichung (4) gezeigt, dass die relative Fransenschiebung  $\delta r$  gleich  $2(l_1' - l_1/\lambda)$  ist. Multiplicirt man daher die letzte Gleichung mit 2 und lässt die ganze Zahl  $h - h'$  fort, auf die es weiter nicht ankommt, so entsteht:

$$(36) \quad \delta r - 2 \frac{l_2}{\lambda} = \frac{2\beta_1}{2\pi} = \frac{\Delta_{12}}{2\pi}.$$

Diese Gleichung ist aber identisch mit der oben im „experimentellen Theil“ angegebenen Gleichung (5), da für den Neumann'schen Vector  $A_{10} = 0$  ist. — Durch diese Erörterungen erfährt daher jetzt die obige Gleichung (5) ihre strengere Begründung, indem auch die innerhalb der Luft- und Silberschicht stattfindenden vielfachen Reflexionen berücksichtigt sind.

Die bei der Combination Luft—Glas—Silber—Luft sichtbaren Interferenzfransen liegen nach § 13 an denjenigen Stellen des Glaskells, für welche die Dicke den Werth hat (wir haben sie oben  $l'_0$  genannt)

$$(37) \quad \frac{l'_0}{\lambda_0} + \frac{h}{2} = \frac{\beta_1}{2\pi} = \frac{A_{02}}{4\pi} + \frac{1}{4}.$$

Dabei bedeutet  $A_{02}$  die Phasenbeschleunigung, welche durch Reflexion an der Combination Glas—Silber—Luft herbeigeführt wird.

Die Interferenzfransen innerhalb eines vom Silber nicht belegten Streifens  $A$  der Glashaut liegen an den Stellen, für welche ihre Dicke den Werth hat:

$$(38) \quad \frac{l_0}{\lambda_0} + \frac{h'}{2} = 0.$$

Durch Subtraction beider Gleichungen (37) und (38) folgt:

$$\frac{l'_0 - l_0}{\lambda_0} + \frac{h - h'}{2} = \frac{\beta_1}{2\pi} = \frac{A_{02}}{4\pi} + \frac{1}{4}.$$

Nun ist nach Formel (9') auf p. 614, Bd. 50  $2(l'_0 - l_0/\lambda_0)$  gleich der relativen Fransenverschiebung  $\delta r$ . Multiplicirt man daher die letzte Gleichung mit 2 und lässt wiederum die ganze Zahl  $h - h'$  fort, so entsteht

$$(39) \quad \delta r = \frac{2\beta_1}{2\pi} = \frac{A_{02} + \pi}{2\pi}.$$

Diese Gleichung ist aber identisch mit der oben angegebenen Formel (10), da für den Neumann'schen Vector die bei der Reflexion an der Grenze Glas—Luft herbeigeführte Phasenänderung  $A_{01}$  gleich  $\pm \pi$  ist.

17. *Reflexion an Glas—Luft — massives Silber.* In diesem Falle ist mit ausreichender Näherung in (32)  $n_1 = 1$  zu setzen. Berücksichtigen wir zunächst den Fall, dass die Dicke  $l_2$  des Silbers sehr beträchtlich sei (Reflexion an massiver Silber-

schicht, vgl. oben § 1—4), so ist nach (25)  $\sigma$  als sehr gross anzunehmen. In (32) sind daher nur die mit  $\sigma^2$  multiplicirten Glieder massgebend. Es ist also  $AC + BD$  negativ, da für alle Metalle  $n^2 + n^2 x^2 > 1$  ist,  $AD - BC$  ist positiv. Folglich ist nach (29)  $\cos 2\beta_1$  positiv,  $\sin 2\beta_1$  negativ.

Nach (31) wird

$$(40) \quad \operatorname{tg} 2\beta_1 = - \frac{2nx}{n^2 + n^2 x^2 - 1}$$

Ich habe früher<sup>1)</sup> aus den Reflexionsparametern massiven Silbers, welche, wie oben p. 619, Bd. 50 angegeben ist, nahe übereinstimmen mit den Reflexionsparametern, welche die benutzten Silberschichten besaßen, berechnet  $nx = 3,67$ ,  $n = 0,181$ ,  $n^2 + n^2 x^2 = 13,5$ . Durch Einsetzen dieser Werthe in (40) erhält man:

$$\operatorname{tg} 2\beta_1 = -0,86, \quad 2\beta_1 = -30,4^\circ = -2\pi \cdot 0,0845.$$

Der Neumann'sche Vector erfährt also bei der Silberreflexion in Luft eine Phasenverzögerung von  $30,4^\circ$ , oder von 0,0845 Wellenlängen.

Aus (36) berechnet sich:

$$\delta r - 2 \frac{l_2}{\lambda} = \frac{A_{12}}{2\pi} = -0,0845.$$

Der theoretische Werth von  $\beta_1$  hängt, wie die Gleichung (40) zeigt, wesentlich von der Grösse  $nx$ , d. h. dem Absorptionscoefficienten des Silbers ab, da der Brechungsexponent  $n$  des Silbers sehr klein ist und sein Quadrat gegen das von  $nx$  nicht ins Gewicht fällt.<sup>2)</sup>

Durch directe Beobachtungen über die Absorption des durch eine dünne Silberschicht hindurch gehenden Lichtes ist nun der Absorptionscoefficient  $nx$  etwas kleiner gefunden, als der hier angenommene Werth 3,67, der aus den Reflexionsparametern gewonnen ist. So ist nach Wernicke<sup>3)</sup> für Natriumlicht  $nx$  im Mittel 3,26. Setzt man diesen Werth in die Formel (40) oder (40') ein, so würde folgen:

$$2\beta_1 = -34,2^\circ \text{ und } \delta r - \frac{2l_2}{\lambda} = -0,095.$$

1) P. Drude, Wied. Ann. 39. p. 537. 1890.

2) Vernachlässigt man  $n^2$  neben  $n^2 x^2$ , so folgt aus (40) die einfache Relation  $\cotg \beta_1 = \cotg \frac{1}{2} A_{12} = -nx$ . (40').

3) Wernicke, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. p. 75. 1878.



Der oben auf p. 611, Bā. 50 angegebene, beobachtete Werth  $-0,088$  liegt also fast gerade in der Mitte zwischen denjenigen beiden Werthen, welche nach der Theorie für  $n\kappa = 3,67$  und  $n\kappa = 3,26$  berechnet werden. — Nach Rathenau<sup>1)</sup> ist der Absorptionscoefficient  $n\kappa$  des Silbers wesentlich kleiner, er soll zwischen 1,5 und 1,8 liegen. Diese Zahlen würden keine Uebereinstimmung mit den hier angestellten Experimenten ergeben. Denn aus ihnen würde folgen  $\operatorname{tg} 2\beta_1 = -1,885$ ,  $2\beta_1 = -62,1^\circ$ ,  $\delta r - (2l_2/\lambda_1) = -0,172$ . Ich halte die von Rathenau gemachte Angabe für  $n\kappa$  entschieden für zu klein, da sie auch mit den Reflexionsparametern massiven Silbers unvereinbar ist. Sieht man also von dieser Rathenau'schen Zahl für  $n\kappa$  ab, so besteht eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.

18. *Reflexion an Luft — Gas — massives Silber.* Dieser Fall unterscheidet sich von dem im vorigen Paragraphen behandelten dadurch, dass  $n_1$  nicht gleich 1, sondern gleich dem Brechungs exponenten des Glases (gegen den freien Aether oder gegen Luft) ist.

Die Lage der Interferenzfransen auf den mit Silber belegten Stellen des Glases ist aus den Gleichungen (30) und (31) zu entnehmen. Aus letzterer folgt:

$$(41) \quad \operatorname{tg} 2\beta_1 = -\frac{2nk \cdot n_1}{n^2 + n^2 k^2 - n_1^2},$$

aus ersterer folgt, dass  $\cos 2\beta_1$  negativ,  $\sin 2\beta_1$  positiv sein muss.

Vernachlässigt man in (41) wiederum  $n^2$  neben  $n^2 \kappa^2$ , was bei Silber zulässig ist, so folgt:

$$(41') \quad \cotg \beta_1 = \operatorname{tg} \frac{1}{2} A_{02} = n\kappa : n_1.$$

Unter Zugrundelegung der Werthe  $n\kappa = 3,67$ ,  $n_1 = 1,5$  folgt aus (41')  $\cotg \beta_1 = 2,43$ ;  $\beta_1 = 67,7^\circ$ ;  $2\beta_1 = 2\pi \cdot 0,376$ .

Der Neumann'sche Vector erfährt also bei der Silberreflexion in Glas eine Beschleunigung  $A_{02}$  von 0,876, oder eine Verzögerung von 0,124 Wellenlängen.

Nach (39) wird  $\delta r = +0,376$ . Aus dem Wernicke'schen Werthe  $n\kappa = 3,26$  folgt  $\delta r = +0,363$ . — Beide so berechneten

1) Rathenau, Die Absorption des Lichtes in Metallen. Berlin. Dissert. 1889.

Werthe schliessen den beobachteten Werth von  $\delta r$ , der im Mittel auf p. 616, Bd. 50 angegeben ist zu  $+0,365$ , ein, *sodass wiederum eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung besteht.*

19. *Reflexion an Glas — Luft — Jodsilber — Glas.* Für diesen Fall ist in (32)  $\alpha = 0$ ,  $\sigma = (1/\sigma) = 1$ ,  $n_1 = 1$  zu setzen. Dadurch wird

$$(42) \quad \begin{cases} \frac{AC + BD}{2} = -(n^2 - 1)(n^2 + n_3^2) + (n^2 + 1)(n^2 - n_3^2) \cos 2\beta_2 \\ \frac{AD - BC}{2} = -2n(n^2 - n_3^2) \sin 2\beta_2. \end{cases}$$

$n$  bedeutet den Brechungsexponenten der Jodsilberschicht (2,15),  $n_3$  den des Glases (1,5);  $AD - BC$  ist also je nach dem Werthe von  $\beta_2$ , d. h. der Dicke der Jodsilberschicht, positiv oder negativ, dagegen ist  $AC + BD$  beständig negativ, wie deutlich hervor geht aus der Umgestaltung:

$$(43) \quad \frac{AC + BD}{2} = -2[n^2(n_3^2 - 1) \cos^2 \beta_2 + (n^4 - n_3^2) \sin^2 \beta_2].$$

Die Interferenzfransen liegen also auf der Jodsilberschicht an den Dicken des Luftkeils, für welche nach (31) sein muss:

$$(44) \quad \operatorname{tg} 2\beta_1 = \frac{2n(n^2 - n_3^2) \sin \beta_2 \cos \beta_2}{n^2(n_3^2 - 1) \cos^2 \beta_2 + (n^4 - n_3^2) \sin^2 \beta_2},$$

und zwar ist nach (29)  $\cos 2\beta_1$  beständig positiv.

Auf Grund der Zahlen:  $n = 2,15$ ,  $n_3 = 1,5$  folgt aus (42):

$$\operatorname{tg} 2\beta_1 = \frac{10,24 \sin 2\beta_2}{25,0 - 13,4 \cos 2\beta_2}$$

Nach dieser Formel ergibt sich folgende Zusammengehörigkeit zwischen  $\beta_2$  und  $\beta_1$ :

$\beta_2$	0	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$\beta_1$	0	+7,8°	+12,0°	+13,0°	+12,0°	+10,1°	+7,8°	+5,3°	+2,7°
$\beta_2$	90	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°
$\beta_1$	0	-2,7°	-5,3°	-7,8°	-10,1°	-12,0°	-13,0°	-12,0°	-7,8°

Um nun für irgend eine Dicke  $l_2'$  der Jodsilberschicht die relative, zu beobachtende Fransenverschiebung  $\delta r$  zu berechnen, muss man zunächst nach (25) den dieser Dicke entsprechenden

Werth von  $\beta_2$  aufsuchen. So ist z. B. für  $l_2'/\lambda = 0,0129$   $\beta_2 = 10^\circ$ , daher  $\beta_1 = 7,8^\circ$ . Nach (30) ist daher die relative Fransenverschiebung

$$\delta r = \frac{2\beta_1}{2\pi} + 2\frac{l_2'}{\lambda} = 0,0693.$$

In dieser Weise ist die Tabelle II der p. 607, Bd. 50 berechnet. In der That enthält ihre zweite Zeile die Angabe, dass für  $l_2'/\lambda = 0,013$  der zugehörige Werth von  $\delta r$  sein soll:  $\delta r = +0,069$ .

20. *Reflexion an Glas—Luft—dünnes Silber—Glas.* Allgemeine Resultate für die Lage der Interferenzfransen an der Kombination: Glas—Luft—Metall—Glas gegen die Interferenzfransen an der Kombination: Glas—Luft—Glas lassen sich aus den Formeln (32) nicht schöpfen. Es kommt auf die speciellen Werthe der optischen Constanten der absorbirenden Schicht (des Metalls) an, um erkennen zu können, in welcher Weise die relative Fransenverschiebung von der Dicke des Metalls abhängt.

Es ergibt sich nun für die oben benutzten Werthe der optischen Constanten des Silbers und für  $n_1 = 1$  aus den Formeln (32), dass  $AC + BD$  beständig, d. h. für alle Werthe von  $l_2$  negativ,  $AD - BC$  beständig positiv ist. Nach (29) und (31) liegt daher der Winkel  $2\beta_1$  im vierten Quadranten, d. h. sein  $\cos$  ist positiv, sein  $\sin$  ist negativ.

Da  $2\beta_1$  nach § 15 die physikalische Bedeutung der Phasenbeschleunigung  $A_{12}$  besitzt, welche das Licht durch Reflexion an einer auf Glas liegenden dünnen Silberschicht in Luft erfährt, so mag vielleicht eine nähere Angabe darüber von Interesse sein, in welcher Weise  $A_{12}$  mit der Dicke  $l_2$  der Silberschicht nach der Theorie variiren soll.

Unter Zugrundelegung der Zahlen

$n\pi = 3,67$ ;  $n^2 + n^2x^2 = 13,5$ ;  $n = 0,181$ ;  $n_3 = 1,5$ ,  $n_1 = 1$  ergibt sich aus (32) und (31) die auf der folgenden Seite enthaltene Tabelle.

Die mit  $\delta r$  überschriebene Colonne enthält die Werthe der relativen Fransenverschiebung, wie sie aus (36) folgen.

Es ergibt sich also nach der Theorie das eigenthümliche Verhalten, dass die durch Reflexion an einer dünnen Silberschicht herbeigeführte Phasenverzögerung  $-A_{12}$  mit wachsen-

der Dicke  $l_2$  der Silberschicht zunächst sehr stark wächst, einen Maximalwerth von fast 0,12 Wellenlängen erreicht für  $l_2 = 9 \cdot 10^{-6}$  mm, und dann allmählich abnimmt bis zu dem einer massiven Silberschicht entsprechenden Werthe  $-\Delta_{12} = 0,0842\pi$ . Eine Schicht von  $0,1\lambda$  Dicke  $= 59 \cdot 10^{-6}$  mm verhält sich schon nahezu wie eine massive Schicht.

Tabelle VII.

$l_2/\lambda$	$l_2 \cdot 10^6$ mm	$\Delta_{12}/2\pi$	$\delta r$
0,0000	0,0	- 0,0	0
0,0005	0,3	- 0,0122	- 0,011
0,0025	1,5	0,0556	- 0,051
0,0050	2,9	0,0889	- 0,079
0,0075	4,4	0,1075	- 0,093
0,0100	5,9	0,1150	- 0,095
0,0125	7,4	0,1180	- 0,093
0,0150	8,8	0,1182	- 0,088
0,0175	10,3	0,1170	- 0,082
0,0200	11,8	0,1150	- 0,075
0,03	17,7	0,1049	- 0,045
0,04	23,6	0,0970	- 0,017
0,05	29,5	0,0917	+ 0,008
0,06	35,4	0,0880	+ 0,032
0,07	41,3	0,0860	+ 0,054
0,08	47,1	0,0856	+ 0,075
0,09	53,0	0,0853	+ 0,095
0,10	58,9	0,0850	+ 0,115
0,20	117,8	0,0845	+ 0,316

Der der Tabelle VII entsprechende Gang der Phasenverzögerung  $-\Delta_{12}$  ist in der Figur 4 zur Darstellung gebracht.

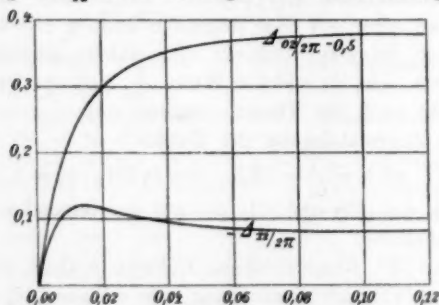


Fig. 4.

Durch das starke Wachstum von  $\Delta_{12}$  bei geringen Dicken  $l_2$  tritt es ein, dass für diese  $\delta r$  negativ, dagegen für grössere

Dicken  $l_2$  positiv ausfällt. Dieses entspricht dem von Wiener beobachteten Verhalten dünner Silberschichten, welcher, wie auf p. 622, Bd. 50 angegeben ist,  $\delta r$  negativ fand  $= -0,07$   $l_2 = 29 \cdot 10^{-6}$  mm. Nach der Tabelle müsste allerdings die für dem entsprechende Dicke noch geringer gewesen sein, nämlich gleich  $12 \cdot 10^{-6}$  mm. — Für  $l_2 = 35 \cdot 10^{-6}$  mm fand Wiener  $\delta r = 0$ , was einigermaassen der Tabelle VII entspricht.

Die Tabelle VII stimmt aber nicht zu den von mir an dünnen Silberschichten gefundenen Resultaten. Ich habe, wie oben p. 622, Bd. 50 angegeben ist,  $\delta r$  für alle Dicken  $l_2$  positiv gefunden, und speciell für

$$l_2 = 36,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm} \quad \delta r = +0,037$$

$$l_2 = 28 \cdot 10^{-6} \text{ mm} \quad \delta r = +0,005$$

$$l_2 = 12 \cdot 10^{-6} \text{ mm} \quad \delta r = +0,040.$$

Während das erste dieser Resultate mit den Angaben der Tabelle VII übereinstimmt, so widersprechen ihr die beiden letzten und überhaupt das Resultat, dass ich bei keiner Dicke der Silberschicht eine negative Fransenverschiebung im Betrage von  $-0,09$  beobachtet habe, welche der Beobachtung nicht hätte entgehen können, wenn sie vorhanden gewesen wäre.

Zur Erklärung des Widerspruches zwischen Theorie und Beobachtung kann man zwei verschiedene Wege einzuschlagen versuchen:

1. Kann man annehmen, dass das Silber auf beiden Seiten eine optisch vom Silber verschiedene Oberflächenschicht besitzt, welche aber so dünn sein muss, dass durch sie weder die Phasenverzögerung an der massiven Silberschicht, noch die oben auf p. 619, Bd. 50 besprochenen Reflexionsparameter merklich geändert werden.

2. Kann man annehmen, es besitze die Silberschicht nur von einer gewissen Dicke an wirklich die optischen Constanten einer massiven Silberschicht, dagegen für geringere Dicken andere Constanten, deren Werthe man aus Experimenten mit massiven Silberschichten nicht entnehmen kann. Die optischen Constanten an diesen dünneren Stellen wären zu entnehmen aus der an ihnen beobachteten relativen Fransenverschiebung mit Hilfe der Gleichungen (32).

Beide Erklärungsversuche sind im Wesentlichen nicht sehr von einander verschieden. Denn wenn man mit Annahme der

Hypothese (1) irgend welche Oberflächenschichten von geeigneter optischer Natur auf dem Silber annimmt, so heisst das, dass an sehr dünnen Stellen der Silberschicht die optischen Constanten variiren mit der Tiefe, bis zu welcher man in die Schicht eindringt. Eine solche, sehr dünne Schicht, deren optische Natur in verschiedenen Tiefen eine verschiedene ist, kann man nun aber, wie im nächsten Paragraphen ausführlicher besprochen werden soll, hinsichtlich ihres optischen Effectes bei senkrechter Incidenz des einfallenden Lichtes stets ersetzt denken durch eine Schicht derselben Dicke, deren optische Constanten in jeder Tiefe ein und denselben Werth haben, der ein gewisser Mittelwerth der optischen Constanten der inhomogenen Schicht ist. Dieser Mittelwerth der optischen Constanten muss nun andererseits auch mit Annahme der Hypothese (2) zu berechnen sein, und es bleibt also die Möglichkeit offen, das Resultat, welches man für die optischen Constanten einer sehr dünnen Silberschicht aus der Hypothese (2) erhält, durch die Anwesenheit von Oberflächenschichten zu erklären.

Analytisch lassen sich die Consequenzen aus der Hypothese (2) leicht ziehen. Nach ihr sollen die Constanten  $n$  und  $n\kappa$  des Silberbelags so bestimmt werden, dass der Erfahrung genügt wird, nach welcher  $\delta r$  für sehr kleine Silberdicken, auch wenn sie noch so gering sind, positiv bleibt.

Wenn nun  $l_2$  so gering gegen  $\lambda$  ist, dass man  $l_2^2$  gegen  $\lambda^2$  vernachlässigen kann, so wird nach (25)

$$(45) \quad \begin{cases} \sigma^2 = 1 + 4\pi n\kappa \frac{l_2}{\lambda}, & \frac{1}{\sigma^2} = 1 - 4\pi n\kappa \frac{l_2}{\lambda}, \\ \cos 2\beta_2 = 1, & \sin 2\beta_2 = 4\pi n \frac{l_2}{\lambda}. \end{cases}$$

Setzt man diese Werthe in die Formeln (32) ein, so entsteht:

$$(46) \quad \begin{cases} AC + BD = -4(n^2 + n^2\kappa^2) \left( n_3^2 - n_1^2 + 8\pi n^2\kappa n_3 \frac{l_2}{\lambda} \right), \\ \frac{AD - BC}{2n_1} = 8\pi(n^2 + n^2\kappa^2) \frac{l_2}{\lambda} (n_3^2 + n^2\kappa^2 - n^2). \end{cases}$$

Aus (31) entsteht

$$(46') \quad \operatorname{tg} 2\beta_1 = - \frac{4\pi n_1 (n_3^2 + n^2\kappa^2 - n^2)}{n_3^2 - n_1^2 + 8\pi n^2\kappa n_3 \frac{l_2}{\lambda}} \frac{l_2}{\lambda}$$



oder bis auf erste Ordnung in  $l_2/\lambda$ :

$$(47) \quad 2\beta_1 = -4\pi \frac{l_2}{\lambda} \frac{n_1(n_3^2 + n^2 x^2 - n^2)}{n_3^2 - n_1^2}.$$

Da  $n_1 = 1$ ,  $n_3 = 1,5$  ist, so ist  $AC + BD$  nach (46) negativ, d. h.  $\cos 2\beta_1$  ist nach (29) positiv und  $2\beta_1$  wird also hauptsächlich durch die Formel (47) gegeben (d. h. es ist nicht  $\pm \pi$  hinzuzufügen).

Aus (36) und (47) bestimmt sich die relative Fransenverschiebung  $\delta r$  zu:

$$(48) \quad \delta r = \frac{2\beta_1}{2\pi} + \frac{2l_2}{\lambda} = \frac{2l_2}{\lambda} \frac{n^2 - n^2 x^2 - 1}{n_3^2 - 1}.$$

Damit  $\delta r$  positiv sei, ist also erforderlich, dass

$$n^2 > 1 + n^2 x^2$$

ist, d. h. es muss sein

$$(49) \quad n > 1; \quad x < 1.$$

Aus dem bei der Combination Glas—Luft—Silber—Glas beobachteten Verhalten der Interferenzfransen, demzufolge dieselben stets innerhalb eines von Silber entblösten Streifens  $A$  an dünneren Stellen des Luftkeils liegen, als ausserhalb  $A$ , folgt also, dass der Brechungsexponent einer als optisch homogen gedachten Schicht, welche im optischen Effect einen sehr dünnen Silberbelag (dünner als  $10^{-6}$  mm), ersetzen kann, grösser als 1, der Absorptionsindex derselben kleiner als 1 ist.<sup>1)</sup> — Wenn die optischen Constanten von diesen Werthen mit wachsender Dicke der Schicht allmählich zu den Werthen der optischen Constanten massiven Silbers übergehen, so folgt aus (31) und (32) dasselbe Verhalten für die relative Fransenverschiebung  $\delta r$ , wie ich es beobachtet habe.

21. *Ersetzbarkeit einer inhomogenen, dünnen Schicht durch eine homogene von gleicher Dicke.* Wenn eine von Oberflächenschichten umkleidete Silberschicht sehr dünn ist, so kann man das ganze System von Schichten als eine einzige Oberflächenschicht auffassen, deren optische Natur mit der Tiefe variiert, oder — wie wir kurz sagen wollen — als eine inhomogene dünne Schicht. Die Reflexion an zwei Schichten  $J_1$  und  $J_2$ ,

1) Der Absorptionsindex des massiven Silbers hat den Werth  $x=22$ .

von denen die eine ( $J_2$ ) jene inhomogene Schicht ist, ist dann also zurückgeführt auf die Reflexion an nur einer Schicht ( $J_1$ ), welche auf ihrer Rückseite eine Oberflächenschicht besitzt.

Diesen Fall habe ich in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> theoretisch behandelt. Ist die Oberflächenschicht so dünn, dass man das Quadrat ihrer Dicke unbedenklich gegen das Quadrat der im freien Aether gemessenen Wellenlänge des angewandten Lichtes vernachlässigen kann, so folgt aus den dortigen Formeln<sup>2)</sup>, dass der optische Effect der Oberflächenschicht bei senkrechter Incidenz des Lichtes (für welche  $\pi_2^2 = 1/\alpha_2$  ist) nur abhängt von den zwei Grössen:

$$(50) \quad A = \int dl, \quad B = \int \frac{dl}{\alpha},$$

wobei  $dl$  die Dicke einer unendlich dünnen Schicht der Oberflächenschicht bedeutet, in welcher ihre complexe optische Constante (vgl. pag. 78) den Werth  $\alpha$  besitzt, und wobei die Integrale über die ganze Oberflächenschicht zu erstrecken sind.

In den Formeln (50) hat  $A$  die Bedeutung der Gesamtdicke der Oberflächenschicht. Nennen wir dieselbe  $l_2$ , so kann man daher im optischen Effect eine inhomogene Oberflächenschicht von der Gesamtdicke  $l_2$  ersetzen durch eine homogene Schicht der Dicke  $l_2$ , deren optische Constante  $\alpha'$  nach (50) den Werth haben muss:

$$(51) \quad \frac{l_2}{\alpha'} = \int \frac{dl}{\alpha}.$$

Setzt man für  $\alpha$  den aus den Gleichungen (13) folgenden Werth ein, so folgt aus (50) für den Brechungsexponenten  $n'$  und den Absorptionsindex  $\kappa'$  der homogenen Schicht.

$$(52) \quad n'^2(1 - \kappa'^2) = \frac{\int dl n^2(1 - \kappa^2)}{\int dl},$$

$$n'^2 \kappa' = \frac{\int dl n^2 \kappa}{\int dl}.$$

Hat man es z. B. mit einer nicht absorbirenden Oberflächenschicht zu thun, für welche  $\kappa$  überall verschwindet, so folgt aus der ersten der Formeln (52), dass das Quadrat des Brechungs-

1) P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 126, 1891.

2) l. c. p. 138.

exponenten der optisch äquivalenten homogenen Schicht gleich ist dem Mittelwerthe der Quadrate der Brechungsexponenten der inhomogenen Schicht.

Wir wollen zur Abkürzung den Ausdruck  $n^2(1 - \alpha^2)$  den *Brechungsparameter*<sup>1)</sup> nennen. Die erste der Formeln (52) sagt dann aus, dass der Brechungsparameter der äquivalenten homogenen Schicht gleich ist dem Mittelwerthe der Brechungsparameter der inhomogenen Oberflächenschicht.

Nach den Formeln (49) ist dieser Mittelwerth der Brechungsparameter positiv und grösser als 1.

Wie aus den Formeln der citirten früheren Arbeit hervorgeht, ist bei schiefer Incidenz des einfallenden Lichtes eine optisch inhomogene dünne Schicht hinsichtlich ihres optischen Effectes nicht mehr durch eine optisch homogene Schicht ersetzbar.

## 22. Reflexion an Luft — Glas — dünnes Silber — Luft.

Legen wir in den Formeln (32), in denen  $n_1 = 1,5$ ;  $n_3 = 1$  zu setzen ist, für  $n$  und  $n\alpha$  die Werthe der optischen Constanten massiven Silbers zu Grunde, so zeigt die numerische Rechnung, dass  $AD - BC$  für alle Dicken  $l_2$  des Silbers positiv ist.  $AC + BD$  ist für sehr kleine  $l_2$  positiv, für grössere  $l_2$  negativ. Nach (30) und (31) liegt daher der Winkel  $2\beta_1$  anfangs, für sehr kleine  $l_2$ , im ersten Quadranten, später, für grössere  $l_2$ , im zweiten Quadranten. Da nach § 15 die bei der Reflexion Glas — dünnes Silber — Luft herbeigeführte Phasenbeschleunigung  $\Delta_{02}$  sich um  $\pi$  von  $2\beta_1$  unterscheidet, so liegt also  $\Delta_{02}$  für kleine  $l_2$  im dritten Quadranten, für grössere  $l_2$  im vierten Quadranten.

Folgende Tabelle lehrt die Abhängigkeit der relativen Fransenverschiebung  $\delta r = 2\beta_1/2\pi$  von der Dicke  $l_2$  der Silberschicht kennen, wie sie aus den Formeln (31) und (32) unter Annahme der Werthe  $n\alpha = 3,67$ ;  $n^2 + n^2\alpha^2 = 13,5$ ;  $n = 0,181$ ;  $n_1 = 1,5$ ;  $n_3 = 1$  folgt. Die zu der Dicke  $l_2$  zugehörige Phasenbeschleunigung  $\Delta_{02}/2\pi$  wird, wie die Formel (39) lehrt, aus  $\delta r$  durch Addition von 0,5 gefunden.

1) Derselbe hat nach der electromagnetischen Lichttheorie für sehr lange (electrische) Wellen die Bedeutung der Dielectricitätsconstanten.

Tabelle VIII.

$l_2 / \lambda$	$l_2 \cdot 10^6 \text{ mm}$	$\delta r = 2\beta_1 / 2\pi$	$l_2 / \lambda$	$l_2 \cdot 10^6 \text{ mm}$	$\delta r = 2\beta_1 / 2\pi$
0,0000	0,0	0	0,0200	11,8	0,295
0,0005	0,3	+ 0,016	0,03	17,7	0,331
0,0025	1,5	0,082	0,04	23,6	0,350
0,0050	2,9	0,147	0,05	29,5	0,362
0,0075	4,4	0,194	0,06	35,4	0,368
0,0100	5,9	0,218	0,08	47,1	0,372
0,0125	7,4	0,248	0,10	58,9	0,374
0,0150	8,8	0,268	$\infty$	$\infty$	0,376
0,0175	10,3	0,284			

Die obere Curve der Figur 4 auf p. 90 stellt die Resultate der Tabelle VIII dar. Dieselben können wohl den von Wernicke gemachten Beobachtungen (vgl. oben p. 624, Bd. 50) entsprechen, dagegen durchaus nicht dem von Wiener gefundenen Resultate, welches ich bestätigt fand (vgl. p. 623, Bd. 50), dass  $\delta r$  für sehr geringe Dicken  $l_2$  der Silberschicht negativ ist und mit wachsenden Dicken  $l_2$  durch negative Werthe hindurch sich dem Werthe  $\delta r = + 0,365$  nähert, welcher an massiver Silberschicht beobachtet wird.

Für sehr geringe Dicken der absorbirenden Schicht leitet man aus (46') ab, wenn man darin  $n_3 = 1$  setzt

$$(53) \quad tg 2\beta_1 = \frac{4\pi n_1 (1 + n^2 x^2 - n^2)}{n_1^2 - 1} \cdot \frac{l_2}{\lambda}.$$

$n_1$  bedeutet den Brechungsexponenten des Glases ( $n_1 = 1,5$ ).

Nach (46) ist  $AC + BD$  für kleine  $l_2$  positiv, daher nach (30)  $\cos 2\beta_1$  positiv. Nach (46) ist  $AD - BC \geq 0$ , je nachdem  $1 + n^2 x^2 - n^2 \geq 0$  ist. Aus (53) folgt daher:

$$(54) \quad \frac{2\beta_1}{2\pi} = \delta r = \frac{2 n_1 (1 + n^2 x^2 - n^2)}{n_1^2 - 1} \cdot \frac{l_2}{\lambda}.$$

Damit  $\delta r$  für sehr geringe Dicken  $l_2$  negativ sei, sind also wiederum die Ungleichungen (49) erforderlich:  $n > 1$ ,  $x < 1$ , d. h. auch aus den an der Combination Luft-Glas-Silber-Luft angestellten Beobachtungen gewinnen wir das Resultat, dass der mittlere Brechungsparameter sehr dünner Silberschichten grösser als 1 ist, gerade wie es auch im vorigen Paragraphen aus den an der Combination Glas-Luft-Silber-Glas angestellten Beobachtungen geschlossen war.

Um die Beobachtungen vollständig wiederzugeben, genügt

hier aber noch nicht die aufgestellte Bedingung, dass für sehr geringe Dicken  $n^2 - n^2 x^2 > 1$  ist. Denn es könnte nach ihr noch eintreten, dass anfangs zwar, d. h. für sehr kleine  $l_2$ ,  $\delta r$  negativ ist, dass dagegen mit wachsendem  $l_2$   $\delta r$  wieder Null wird und sich von der positiven Seite aus dem an der massiven Silberschicht stattfindenden Werth  $\delta r = +0,365$  nähert. Soll sich aber, wie es beobachtet wird,  $\delta r$  durch negative Werthe hindurch diesem Grenzwerte nähern, d. h. dem Werthe  $\delta r = -0,635$  (was dieselbe Fransenlage bedeutet wie  $\delta r = +365$ ), so muss für eine gewisse Dicke der Werth  $\delta r = -0,5$ , d. h.  $2\beta_1 = -\pi$  vorkommen. Es muss also  $AD - BC$  verschwinden, während nach (30)  $AC + BD$  schon negativ ist; mit anderen Worten: der Zeichenwechsel von  $AC + BD$  muss schon für geringere Dicken  $l_2$  eintreten, als der von  $AD - BC$ .

Allgemeine Relationen für die Constanten  $n$  und  $nx$  lassen sich mit Benutzung dieser Bedingungen aus den Formeln (32) deshalb nicht bequem ableiten, weil man nicht mehr mit genügender Annäherung eine Entwicklung jener Formeln bis auf erste Ordnung in  $l_2/\lambda$  vornehmen kann. Man überzeugt sich daher am besten durch rechnerisches Probiren, dass man für gewisse Werthsysteme  $n$  und  $nx$  die aufgestellte Bedingung befriedigen kann, für gewisse Werthsysteme indessen nicht, obwohl ihr Brechungsparameter grösser als 1 ist.

Durch dieses Probiren zeigt sich, dass, wenn man es erreichen will, dass die optischen Constanten des Silberbezuges schon für sehr geringe Dicken in die des massiven Silbers übergehen sollen, dann der anfängliche Werth von  $n$ , der also für die dünnsten Stellen des Silberbezuges stattfindet, sehr gross sein muss, und zwar erheblich grösser als der Brechungsexponent  $n_1$  des Glases. — In der Tabelle IX ist ein Werthsystem  $n$  und  $nx$  angeführt, welches die Beobachtungen erklären würde. Es ist angenommen, dass in sehr geringen Dicken (bis zu  $l_2 = 2,9 \cdot 10^{-6}$  mm) die optischen Constanten des Ueberzuges die Werthe haben:  $n = 4$ ;  $nx = 2,82$ . Von der Dicke  $l_2 = 2,9 \cdot 10^{-6}$  mm an ist angenommen, dass dieser Ueberzug an Dicke nicht mehr wachse, sondern sich auf oder in ihm Silber mit normalen optischen Constanten befinde. Die optischen Constanten  $n$  und  $nx$  sind daher als dementsprechende Mittelwerthe nach den Formeln (52) berechnet. Diese Rech-

nung bezieht sich auf das Intervall  $l_2 = 2,9 \cdot 10^{-6}$  mm bis zu  $l_2 = 5,9 \cdot 10^{-6}$  mm. Von der Dicke  $l_2 = 8,8 \cdot 10^{-6}$  mm an sind die Werthe  $n$  und  $n\kappa$  des massiven Silbers angenommen, bei der Dicke  $l_2 = 7,4 \cdot 10^{-6}$  mm ist willkürlich ein Zwischenwerth für  $n$  und  $n\kappa$  eingeführt.

Tabelle IX.

$l_2 / \lambda$	$l_2 \cdot 10^6$ mm	$n$	$n\kappa$	$\delta r = 2\beta_1 / 2\pi$
0,0000	0,0	—	—	0,000
0,0025	1,5	4,00	2,82	— 0,110
0,0050	2,9	4,00	2,82	— 0,400
0,0075	4,4	2,80	2,80	— 0,562
0,0100	5,9	1,44	2,92	— 0,731
0,0125	7,4	0,70	3,20	— 0,747
0,0150	8,8	0,18	3,67	— 0,732
0,0175	10,3	0,18	3,67	— 0,716
0,02	11,8	0,18	3,67	— 0,705
0,03	17,7	0,18	3,67	— 0,669
0,05	29,5	0,18	3,67	— 0,638
0,08	47,1	0,18	3,67	— 0,628
$\infty$	$\infty$	0,18	3,67	— 0,624

Die Tabelle zeigt, dass wirklich  $\delta r$  durch negative Werthe hindurch den Grenzwert  $-0,624$  erreicht, allerdings nicht auf dem kürzesten Wege, sondern durch das Maximum  $-0,747$  hindurch. — Ich habe nicht genauer untersucht, ob man durch andere Wahl der optischen Constanten  $n$  und  $n\kappa$  dieses Maximum von  $\delta r$  vermeiden oder abflachen kann. Ich halte ersteres nicht für wahrscheinlich. — Es wäre von Interesse, die Beobachtungen darauf hin zu prüfen, ob sie ebenfalls ein solches Maximum aufweisen. Bei den von mir benutzten Silberschichten war der Dickenzuwachs nicht allmählich genug, um diese Frage mit Sicherheit entscheiden zu können.

23. Bei Berechnung der Tabelle IX ist angenommen, dass von der Dicke  $l_2 = 0,015 \lambda$  an die Constanten  $n$  und  $n\kappa$  die normalen Werthe des massiven Silbers besäßen. Es würde der Wirklichkeit mehr entsprechen, wenn man auch zwischen dem massiven Silber und der Glasplatte eine Oberflächenschicht annimmt, deren optische Wirkung an sehr dünnen Stellen der Silberbelegung sozusagen allein übrig bleibt und welche die unnormalen Werthe  $n = 4$ ,  $n\kappa = 2,82$  an diesen Stellen hervorruft. — Da diese Oberflächenschicht beide Seiten des sich



normal verhaltenden Silbers bedecken muss, so ergibt sich aus der Tabelle IX, dass die Dicke derselben auf jeder Seite des Silbers die Hälfte von  $0,005 \lambda$ , d. h.  $0,0025 \lambda$  betragen würde. Eine solche Oberflächenschicht ist so dünn, dass dadurch die oben p. 619, Bd. 50 besprochenen Reflexionsparameter nicht merklich geändert werden können und ebensowenig der an der massiven Silberschicht sich ergebende Werth der relativen Fransenverschiebung. Die diesem Fall entsprechenden Formeln gebe ich nicht an, weil sie zu complicirt sind und zu viel Raum beanspruchen; ich möchte nur bemerken, dass sich die Rechnungen völlig durchführen lassen.

Es ist also wirklich möglich, die beobachteten Erscheinungen durch Annahme einer sehr dünnen Oberflächenschicht (von  $1:400 \lambda$  Dicke =  $1,3 \cdot 10^{-6}$  mm), welche auf die Erscheinungen an massiven Silberschichten keinen merkbaren Einfluss hat, zu erklären. Der Brechungsexponent derselben muss grösser als 1 sein, der Absorptionsindex kleiner als 1.

Die Annahme einer Uebergangsschicht zwischen Silber und Glas, für welche  $n > 1$ ,  $\kappa < 1$  ist, ist streng genommen von vornherein, ohne Anstellung besonderer Ueberlegungen, nothwendig, da die optische Natur des Glases stetig und ohne Sprung in die des Silbers übergehen muss. Das Merkwürdige der hier gewonnenen Resultate liegt aber (abgesehen von dem grossen Werth des Brechungsexponenten der Uebergangsschicht, der, falls dieselbe hinreichend dünn sein soll, stets grösser als der des Glases sein muss, um theoretisch die Beobachtungen zu erklären) darin, dass für sehr dünne Stellen der Belegung, an welchen aber immer schon eine Jodreaction zu constatiren ist, die man also schon versilbert nennen wird, die unnormale Oberflächenschicht entweder allein übrig bleibt, oder wenigstens im optischen Effect dermaassen über die normale Silberhaut überwiegt, dass der Mittelwerth des Brechungsparameters positiv und grösser als 1 ist, während er für normales Silber den Werth von etwa  $-13,5$  besitzt. — Würde die unnormale Oberflächenschicht, welche zwischen Glas und normalem massiven Silber vorhanden ist, in gleichem Verhältniss an Dicke abnehmen, wie die Dicke der normalen Silberschicht, so würde der mittlere Brechungsparameter der Belegung auch an den dünnsten Stellen negativ sein. Eine

solche Belegung müsste also das durch die Tabelle VIII gekennzeichnete Verhalten für  $\delta r$  zeigen, wie es Wernicke auch beobachtet haben will. Die Fig. 5 stellt eine Silberbelegung schematisch dar, welche letzteres Verhalten zeigen muss, dagegen die Fig. 6 eine Silberbelegung, welche das von Wiener und mir beobachtete Verhalten hinsichtlich  $\delta r$  aufweisen muss. Die unnormale Oberflächenschicht ( $O$ ) und die normale Silber-schicht ( $S$ ) sind durch verschiedene Schraffurung gekennzeichnet.

24. Aus dem Erörterten folgt, dass der soeben besprochene und oben im § 11 erwähnte Gegensatz zwischen den Wernicke'schen und Wiener'schen Versuchen, sowie zwischen dem in § 10 besprochenen von Wiener und mir erhaltenen Resultat (bei der Reflexion in Luft an Silber) erklärt werden kann aus einem verschiedenen Verhalten äusserst dünner Silberschichten, den dünnsten Ausläufern einer Silberbelegung. Es

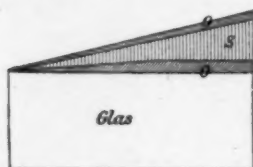


Fig. 5.

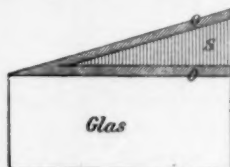


Fig. 6.

erscheint wohl denkbar, dass dieselben sich in Wirklichkeit verschieden verhalten können je nach gewissen Zufälligkeiten, z. B. der Geschwindigkeit der Silberabscheidung oder der Reinheit der Glasfläche. Lässt man diese Möglichkeit offen, so erscheinen die verschiedenen Angaben der Beobachter nicht als Gegensätze, die einander ausschliessen; es braucht also nach dieser Auffassung bei keiner der angegebenen Beobachtungen ein Irrthum seitens des Beobachters vorzuliegen.

25. Es wäre von grosser Wichtigkeit, wenn man durch das optische Verhalten sehr dünner Silberbezüge auch in anderer, als der besprochenen Beziehung nachweisen könnte, dass ihr mittlerer Brechungsparameter positiv und grösser als 1 ist. Versuche im durchgehenden Lichte über Phasenänderung zur Ermittlung des  $n$ , oder über Absorption zur Ermittlung des  $n\kappa$  versagen bei der hier ins Spiel kommenden ausserordentlichen Dünne der Silberschichten. Viel empfind-

licher ist die Beobachtung über die Eigenschaften des von ihnen reflectirten Lichtes, und man kann in der That die Aenderung der Reflexionsparameter eines so dünn versilberten Glases schon deutlich bemerken, wenn die Anwesenheit des Silbers sich durch Absorption des durchgehenden Lichtes noch nicht verräth. Indess können, wie ich mich durch Ausführung der Rechnung überzeugt habe, aus der beobachteten Aenderung der Reflexionsparameter sehr dünn versilberten Glases Schlüsse auf die optischen Constanten des Silbers nur gezogen werden, wenn man die Dicke des Silberbezuges kennt. Es wäre dies also nur so möglich, dass man denselben in Jodsilber verwandelt, dessen Brechungsexponent und Dicke man durch Bestimmung der Reflexionsparameter berechnen kann. Der Schluss daraus auf die Silberdicke ist aber nur unter der Voraussetzung möglich, dass das sehr dünne Silber dieselbe Dichtigkeit wie dickeres und massives besitze, ein Schluss, der wohl sehr zweifelhaft sein dürfte, da ein gleicher Schluss für die optischen Eigenschaften nach den gegebenen Erörterungen nicht gestattet ist.

Ich habe daher bisher eine sichere Bestimmung der optischen Constanten sehr dünner Silberschichten aus ihren Reflexionsparametern nicht erreichen können. Dagegen kann man aus einer anderen Erscheinung schliessen, dass sehr dünne Silberschichten nicht die normalen optischen Constanten besitzen. Wenn man nämlich auf einen massiven Silberspiegel eine sehr dünn versilberte Glasplatte wiederum so auflegt mit der versilberten Seite, dass ein dünner Luftkeil Interferenzfransen bei homogener Beleuchtung entstehen lässt, so haben diese ein ganz besonders merkwürdiges Aussehen. Die Minima der Lichtintensität sind nämlich sehr breit und schwarz, die Maxima sehr schmal und hell, während ohne Versilberung der vorderen Glasplatte die Maxima sehr breit und hell sind, die Minima schmal und wenig dunkel. Man kann die beiden Systeme von Interferenzfransen, wie sie mit und ohne Versilberung der vorderen Glasplatte erscheinen, gut vergleichen, indem man innerhalb eines Streifens die Versilberung fortwischet. Die wenig ausgeprägten Minima innerhalb des Streifens liegen nahezu an denselben Stellen der Plattencombination, wo die stark ausgeprägten Maxima der versilberten Stellen liegen.

Zu letzterem Resultat führt nun auch die Rechnung, wenn man die normalen optischen Constanten für die dünne Silberschicht zu Grunde legt, dagegen ergiebt sie, dass die Minima zwar ziemlich stark, aber nicht so stark ausgebildet seien, wie die Beobachtung lehrt, und dass die Lichtintensität zu beiden Seiten eines Maximums in hohem Grade unsymmetrisch vertheilt sein müsse, was durch die Beobachtung ebenfalls nicht bestätigt wird. In allen Punkten schliesst sich dagegen die Rechnung der beobachteten Erscheinung gut an, wenn man die in der Tabelle IX angeführten, unnormalen optischen Constanten für die Silberschicht von einer Dicke  $= 0,01 \lambda$  zu Grunde legt.

Ich theile die hierzu nöthigen Rechnungen nicht mit, weil sie sehr complicirt sind.

26. Ich möchte noch eine andere Anschauung erwähnen, die man sich zur Erklärung für das unnormale Verhalten sehr dünner Silberbelegung bilden könnte. Man kann nämlich annehmen, dass dasselbe dadurch veranlasst würde, dass sich das Silber an den dünnsten Stellen nicht als cohärente Schicht abscheidet, sondern nur in Flocken. Dieses tritt vielleicht wirklich ein. Das gewonnene Resultat, dass der mittlere Brechungsparameter, d. h. die Grösse  $n^2 - n^2 x^2$ , an diesen Stellen der Belegung positiv und grösser als 1 ist, bleibt dann deshalb merkwürdig, weil für die Silberflocken, wenigstens wenn sie cohärent wären, der Brechungsparameter negativ, für die Zwischenräume (Luft) aber nur gleich 1 ist.

27. Wenn auch der Schluss, zu dem die Anwendung der bisher üblichen Formelsysteme der Optik auf das Verhalten sehr dünner Silberschichten führt, dass nämlich ihr mittlerer Brechungsparameter  $n^2 - n^2 x^2$  positiv und grösser als 1 sei, in gewisser Weise als ein unerwarteter bezeichnet werden muss, so erscheint er doch nicht so weit unmöglich, dass deshalb an der Richtigkeit der Formelsysteme, die sich für alle Beobachtungen an massiven oder nicht äusserst dünnen Metallschichten gut bewähren, zu zweifeln wäre. Vielmehr möchte ich aus den angeführten Discussionen nur die Folgerung ziehen, dass geeignet angestellte optische Versuche in Verbindung mit bewährten Formelsystemen einen Schluss auf die physikalischen Eigenschaften der Körper auch dann noch zu ziehen gestatten,

wenn dieselben so kleine Dimensionen besitzen, dass ihre Untersuchung durch andere Methoden versagt oder wenigstens grosse Schwierigkeiten bereitet. — Optische Versuche können, wie ich denke, noch ein wesentliches Hilfsmittel bieten zur experimentellen Untersuchung für Fragen über die Eigenschaften der Körper in sogenannten molecularen Dimensionen. In der That werden ja oft die Grössen der Wirkungssphären der Molecularkräfte zu  $2 \cdot 10^{-9}$  mm angenommen, und wie die Tabelle IX lehrt, sind es die optischen Eigenschaften von Silberbezügen in diesen Dicken-Dimensionen, um die sich die angestellten Discussionen drehen.

28. Zum Schluss fasse ich kurz die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen:

1. Der Fresnel'sche Lichtvector erleidet bei Reflexion an einer massiven Silberschicht in Luft eine Phasenbeschleunigung von 0,412 Wellenlängen, bei Reflexion in Glas, eine Beschleunigung von 0,365 Wellenlängen. —

Der Neumann'sche Lichtvector erfährt in diesen beiden Fällen eine Phasenverzögerung von 0,088 resp. 0,135 Wellenlängen.

2. Bei Reflexion in Luft an dünner, von Luft und Glas begrenzter Silberschicht geht die Phasenverzögerung des Neumann'schen Lichtvectors mit wachsender Dicke der Silberschicht vom Werthe Null bis zum Werthe 0,088 durch positive Werthe hindurch über; bei Reflexion in Glas an dünner von Glas und Luft begrenzter Silberschicht nimmt mit abnehmender Dicke derselben die Phasenverzögerung des Neumann'schen Lichtvectors vom Werthe 0,135 bis zu Null ab und wird negativ, bis sie für die Dicke Null den Werth — 0,5 Wellenlängen erreicht.

3) Die üblichen Formelsysteme der Optik gestatten die durch Reflexion an massiven Schichten beobachteten Phasenänderungen mit Hülfe derselben optischen Constanten zu berechnen, zu welchen auch andere, an massivem Silber beobachtbare optische Erscheinungen führen.

4) Die Anwendung dieser Formelsysteme auf die durch Reflexion an dünnem Silber hervorgebrachten Phasenänderungen ergiebt das Resultat, dass für sehr dünne Silberschichten (von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  mm Dicke) der Mittelwerth von  $n^2 - n^2 x^2$  positiv

und grösser als 1 ist, d. h. dass eine solche dünne Silberschicht optisch wie eine homogene Schicht wirkt, deren Brechungsexponent  $n$  grösser als 1 und deren Absorptionsindex  $\kappa$  kleiner als 1 ist, während für dickeres oder massives Silber  $n < 1$ ,  $\kappa > 1$  anzunehmen ist.

5. Das in (2) und (4) angeführte Resultat lässt sich durch Annahme einer das Silber von normalen optischen Constanten überkleidenden Oberflächenschicht von sehr geringer Dicke ( $\frac{1}{400} \lambda$ ) erklären, welche auf die an massiven Silber beobachtbaren Erscheinungen keinen wesentlichen Einfluss ausübt.

6. Es ist denkbar, dass nicht bei jeder Herstellungsart der Silberschicht die unter 2. und 4. angegebenen Sätze stattfinden. Dies würde für gewisse, von Wernicke angeführte Beobachtungen der Fall sein. Die Anwendung der üblichen Formelsysteme der Optik ergibt, dass es nur von dem optischen Verhalten eines Silberüberzuges in seinen dünnsten Stellen (von  $3 - 6 \cdot 10^{-6}$  mm Dicke) abhängt, ob die von Wernicke beschriebenen Erscheinungen eintreten, oder die unter 2. beschriebenen, welche von Wiener und mir beobachtet sind.

Göttingen, November 1892.



## 5. Ueber streifenförmige Anordnung galvanischer Niederschläge; von U. Behn.

(Hierzu Taf. II u. III.)

So allgemein, wie die Anwendung des Poggendorff'schen Silbervoltameters, so bekannt ist wohl auch die Thatsache, dass das im Tiegel niedergeschlagene Silber in der Regel verticale Streifen bildet, welche auf dem Boden mehr oder weniger deutlich zu einem Punkte zusammenlaufen. Kirmis<sup>1)</sup>, der die Erscheinung näher untersucht hat, beschreibt die in einem cylindrischen Tiegel bei Anwendung einer unten zugespitzten Silberanode auftretende Zeichnung folgendermaassen: „Auf der Basis gingen von einem scharf hervortretenden Mittelpunkt, der sich der positiven Electrode gegenüber befand, in radialer Anordnung gekrümmte Silberlinien aus, die sich an den Wänden des Tiegels parallel und vertical in gleichmässigen Abständen fortsetzten.“ Die Annahme, dass die Streifung in Flüssigkeitsströmungen ihren Grund habe, ist „jedenfalls nicht sehr wahrscheinlich. Denn einmal liesse sich dadurch die grosse Regelmässigkeit der Zeichnung und der gleichmässige Abstand der Streifen nicht erklären, und dann musste jedes Hinderniss die, nur den Gesetzen der Schwere folgende, Strömung aus ihrem Laufe ablenken. Ich theilte aber die Wand des Tiegels durch einen Querbalken von Kitt und trotzdem waren keinerlei Abweichungen von der Verticalen in der Zeichnung bemerkbar.“

Eine eigentliche Erklärung der Erscheinung gibt er nicht, findet aber als Bedingungen für dieselbe:

1. eine bedeutende electromotorische Kraft (Minimum ca. 55 Volt);
2. mässige Stromintensität (Maximum 0,28 mg pro Quadratcentimeter und Minute<sup>2)</sup>;

\* 1) Kirmis, Pogg. Ann. 158. p. 121. 1876.

2) Nach dieser Angabe scheint Hr. Kirmis Stromdichte und nicht Stromintensität zu meinen, obgleich er wenige Zeilen vorher sagt: „Die Stromesdichtigkeit ist ohne Einfluss auf die Bildung der Streifen.“ Wenn

3. geringe Concentration der Silbernitratlösung (5 bis 10 Proc., höchstens 25);

4. dass für die Bildung eines deutlichen Strahlenmittelpunktes eine zugespitzte Anode, „d. h. grössere Dichtigkeit in einem Punkte“ erforderlich ist.

Es soll nun im Folgenden zunächst eine Reihe von Versuchen beschrieben werden, die angestellt wurden, um die Ursache der Erscheinung zu finden. Dann ist der Einfluss der Concentration der Lösung, der Stromdichte, der electromotorischen Kraft und der Temperatur zu erörtern. Schliesslich mögen noch die Resultate, die bei der Electrolyse von Kupfersulfat gewonnen wurden, Erwähnung finden und eine Uebersicht über das Verhalten einiger anderer Metalle gegeben werden.

#### Was ist die Ursache der Streifenbildung?

Zuerst wurde die Anordnung wie beim Silbervoltameter beibehalten. Der als Kathode dienende Platintiegel der üblichen Form war mit einer Silbernitratlösung von 25 Proc. gefüllt. In dieselbe tauchte centrisch ein senkrechter Silberstift, der als Anode diente (Fig. 1 [0,67]).<sup>1)</sup> Derselbe war, abweichend vom gewöhnlichen Verfahren, etwas zugespitzt und weder umhüllt noch mit einem untergehängten Glasschälchen versehen. Nachdem ein Strom von 0,1 Amp. eine Stunde lang das Silbervoltameter durchflossen hatte, war eine Zeichnung entstanden, die der oben angeführten Beschreibung von Kirmis entsprach. Da jedoch nur ein einziger Accumulator als Stromquelle gedient hatte, so betrug die electromotorische Kraft etwa nur 2 Volt, und es ist völlig unerklärlich, wie Kirmis, um dasselbe Resultat zu erhalten, 50 Daniell verwenden musste. Die Erscheinung wurde z. B. fast ausnahmslos bei dem Gebrauch des Silbervoltameters in dem im hiesigen Institut abgehaltenen Practicum beobachtet, obgleich dabei die angewandte electromotorische Kraft selten mehr als 2 oder 4 Volt betrug. Was die Versuche des Hrn. Kirmis betrifft, so scheint es, als ob hier der Hauptwiderstand der ausserdem in den Stromkreis

er übrigens, wie wahrscheinlich, bei allen Versuchen denselben Platintiegel gleichweit mit Lösung gefüllt als Kathode verwandte, also stets dieselbe Kathodenfläche hatte, so ist diese Frage ja nicht von Belang.

1) Die in eckigen Klammern beigefügten Zahlen geben die Vergrösserung in abgerundeten Werthen an.

eingeschaltete „Apparat zur Bestimmung der Wanderung der Ionen“ gewesen sei, und als ob nur dieser Widerstand variiert worden wäre. Wenn aber in dem Silbervoltmeter Widerstand und Stromstärke, also auch Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode nicht geändert wurde, wie konnte es dann für die Vorgänge in demselben überhaupt von Einfluss sein, ob grosse oder geringe electromotorische Kräfte verwendet wurden? Dass selbst eine grosse Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode keinen wesentlichen Einfluss auf die Bildung der Streifen hat, soll später gezeigt werden. Vorläufig genüge es, zu erwähnen, dass bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen, bei denen die Grösse der electromotorischen Kraft nicht ausdrücklich erwähnt ist, dieselbe nie mehr als 10 Volt betrug.

Der oben besprochene Versuch, bei welchem ein Platinriegel als Kathode diente, hatte den Nachtheil, dass sich der Silberniederschlag hier nicht gut photographiren liess. Um dies zu ermöglichen, wurde ein ähnliches, zerlegbares Gefäss dadurch hergestellt, dass in einem Becherglase auf dem Boden eine kreisförmige Platinplatte angebracht und die Wandung ebenfalls mit einem Platinblech belegt wurde; beide Theile waren mit dem negativen Pole verbunden. Fig. 2 [0,65] zeigt den Boden und die zur Ebene aufgerollte Wandung mit der durch den Silberniederschlag gebildeten Zeichnung. Das Strahlencentrum auf dem kreisförmigen Boden entstand senkrecht unter der Anodenspitze. An der Wandung sieht man ausser der verticalen Streifung noch eine horizontale, allerdings wesentlich undeutlichere. Dieselbe rührt von den ersten Silberansätzen, die sehr oft den auf dem Platinblech durch Schmirgeln hervorgerufenen feinen Ritzen folgen. So ausgesprochen wie hier, ist sie nur, wenn schon gebrauchtes unremes Schmirgelpapier verwendet wird. Obgleich sich der Versuch leicht unter reinen Bedingungen hätte wiederholen lassen, schien es doch angezeigt, ihn so anzuführen, um von vornherein auf diesen Uebelstand aufmerksam zu machen. Ferner ist in Fig. 2 beachtenswerth, dass sowohl am unteren Rande der Wandung, wie auch an dem diesen berührenden äusseren des Bodens kein Niederschlag stattgefunden hat, ein Umstand, auf den später zurückgekommen werden soll.

Was ist denn aber nun die Ursache dieser Streifung? Wenn wir mit Kirmis Flüssigkeitsströmungen ausschliessen, so liesse sich etwa ein Zusammenhang mit der Richtung der Stromlinien vermuthen, oder vielleicht die Wirksamkeit von Anziehungs- oder Abstossungskräften, wie sie das Sich-auseinanderbreiten feinverästelter dendritischer Metallniederschläge beim Stromschluss veranlassen?

Ganz unerwartet Antwort auf diese Fragen und Aufschluss über den wahren Grund der Erscheinung ergab ein Versuch, bei welchem die Vorgänge in dem Voltameter durch seitlich angebrachte Glasscheiben sichtbar gemacht wurden. Man denke sich etwa von dem Tiegel durch zwei parallele verticale Schnitte zwei gleiche Stücke abgetrennt und diese durch Glassplatten ersetzt, so hat man ungefähr ein Bild von dem angewandten Gefäss, das folgendermaassen hergestellt war: der Zwischenraum zwischen zwei 25 mm voneinander entfernten, vertical aufgestellten, Glasplatten wurde mit geschmolzenem Paraffin ausgegossen, und in dasselbe, ehe es erkaltet war, von oben ein cylindrischer Kork (Radius 22 mm), zur Hälfte eingetaucht, sodass ein halbcylindrischer Hohlraum entstand. Dieser diente nun als Zersetzungszelle: die Paraffinwandung wurde mit Platinblech, der Kathode, belegt, und, nachdem das Gefäss mit Silbernitratlösung gefüllt war, wurde die stabförmige Silberanode so angebracht, dass ihre Spitze eben in die Mitte der Oberfläche der Lösung eintauchte. Diese Einrichtung, von der Fig. 3A einen Längsschnitt parallel den Glasplatten darstellt, ermöglichte eine sehr gute Einsicht in das Gefäss.

Sobald der Strom geschlossen wurde, sah man die an der Anode entstehende concentrirtere Flüssigkeit einen Mantel um dieselbe bilden und dann in einem Faden herabfliessen bis zu dem Punkte *a* der Kathode, wo derselbe sich nach allen Seiten hin gleichmässig vertheilte. Dieser Faden zeigte sich umgeben von mehreren concentrischen cylindrischen Schichten von offenbar nach aussen hin abnehmender Concentration, deren Begrenzungen der des Fadens parallel liefen. Eine zweite Strömung entsteht durch die sich an der Kathode bildende weniger concentrirte Flüssigkeit, welche das Bestreben hat, senkrecht in die Höhe zu steigen. In der Umgebung von *a* liefert aber

die erste Strömung eine so überwiegende Componente, dass die resultirende Strömung hier überall tangentiell zur Kathode erfolgt. In grösserer Entfernung von diesem Punkte ist andererseits die Wandung schon so steil, dass die Adhäsion genügt, die Strömung soviel von der verticalen Richtung abzulenken, dass sie auch hier fast ganz tangentiell an der Kathode verläuft. An der Oberfläche der Lösung verbreitet sie sich, indem sie die Kathode in wolkigen Gebilden verlässt. Auch diese Strömung lässt sich direct mit dem Auge beobachten; allerdings ist sie weniger auffallend wie die erste, aber doch infolge der geringeren Lichtbrechung der verdünnteren Flüssigkeit durch totale Reflexion deutlich bemerkbar.

Würde man sich nun auf der Kathode die an derselben herrschende Strömungsrichtung überall durch Linien darstellen, so würde man genau die während der Electrolyse durch den Silberniederschlag entstehende Zeichnung erhalten: von dem unter der Anodenspitze befindlichen Punkte *a* strahlenförmig sich ausbreitend, gehen die Silberstreifen auf beiden Seiten allmählich in Parallele über, die sich bis an die Oberfläche der Lösung hinaufziehen. Fig. 3 *B* zeigt die zur Ebene aufgerollte Kathode; die Streifen sind um *a* zunächst sehr scharf ausgeprägt, werden dann schwächer (*e, f*), um wieder bei *b* und *c* ein Maximum der Deutlichkeit zu erreichen.

Trotz der entgegenstehenden Ansicht des Hrn. Kirmis sprach dieser Versuch doch so sehr dafür, der Grund der Streifung sei in der Flüssigkeitsströmung zu suchen, dass es nun darauf anzukommen schien, diese zu variiren und zu sehen, ob das Resultat sich entsprechend ändern würde.

Wenn man z. B. das eben benutzte Gefäss oben durch einen Kork verschlosse und dann so auf die Seite legte, dass die Glasplatten horizontal wären, müsste bei Stromschluss die Strömung folgenden Verlauf nehmen: der sich von der Anode herabsenkende Faden concentrirterer Flüssigkeit würde auf die untere Glasplatte auftreffen und sich hier vertheilen, ohne die Kathode berührt zu haben. An dieser dagegen würde die verdünntere Lösung senkrecht in die Höhe steigen, also jetzt senkrecht zu den Glasplatten. Es wurde dieser Versuch auch angestellt, und zwar unmittelbar nach dem vorher beschriebenen,

ohne irgend etwas zu verändern, ausser der Lage des Gefässes. Die entstehende Streifung entsprach der Erwartung vollständig (Fig. 3 C).

Es waren also bei diesem und dem vorhergehenden Versuche alle Umstände dieselben, nur die Lage des Gefässes eine andere. Infolge dieser Aenderung der Lage musste sich die Flüssigkeitsströmung in der ausgeführten Weise ändern, und konnte nur diese sich ändern. Ihr analog war die erhaltene Zeichnung eine andere: es bleibt wohl kein Zweifel, dass die Strömung die streifenförmige Anordnung des Niederschlages hervorruft.

Man übersieht jetzt auch, wie Hr. Kirmis zu dem Resultat kam, dass zur Erzeugung eines deutlichen Strahlenmittelpunktes eine zugespitzte Anode, d. h. „grössere Dichtigkeit in einem Punkte“ nöthig sei. Ist die Anode unten zugespitzt, so fliesst die sich an ihr bildende concentrirtere Flüssigkeit in einem scharf begrenzten Faden auf die Kathode herab und bildet hier einen deutlichen Strahlenmittelpunkt. Hierbei findet allerdings auch grössere Dichtigkeit in einem Punkte statt, jedoch ist das ein begleitender Nebenumstand, der mit der Streifung auf der Kathode in gar keinem causalen Zusammenhange steht.

Dasselbe Resultat gab eine Reihe anderer Modificationen des Versuches.

Auf einem horizontalen runden Platinblech, das auf dem Boden eines cylindrischen Glasgefässes als Kathode angebracht war, während die stabförmige Silberanode sich centrisch darüber befand, bildete die Anodenströmung, wie wir die von der Anode herabkommende Strömung concentrirterer Flüssigkeit kurz nennen können, eine strahlenförmige Zeichnung (Fig. 4 [1]).<sup>1)</sup>

1) Die Kathode lag bei diesem Versuche nicht genau horizontal, sondern war etwas in Richtung des Pfeiles geneigt. Es sind daher besonders die senkrecht zu dieser Richtung vom Mittelpunkt ausgehenden Strömungsfäden durch die Kathodenströmung von ihrer Richtung nach oben hin — der Pfeilrichtung entgegen — abgelenkt. Geringe Verbiegungen der Kathode haben ähnlichen Einfluss; daher kommt es wohl, dass Kirmis auch „gekrümmte Silberlinien“ beobachtete. Würde man eine ganz ebene Kathode genau horizontal anbringen, so müssten die Linien nach allen Richtungen hin geradlinig sein. Die Streifen sind hier zu Reihen von deutlich einzeln erkennbaren Dendriten herangewachsen,



Wenn man das Gefäss nun so umdrehte, dass die Kathode den obersten Theil desselben einnähme, die Anode sich also senkrecht unter ihr befände, so würden wir folgende Verhältnisse haben: Eine Anodenströmung würde nicht zu Stande kommen, da die concentrirtere Flüssigkeit da entsteht, wo sie infolge ihres specifischen Gewichtes bleiben muss, im unteren Theile des Gefässes. Die an der Kathode entstehende leichtere Flüssigkeit würde auf ihr auch keine Streifenbildung hervorrufen können, da auch sie sich so wie so schon im obersten Theile des Gefässes im Gleichgewichte befände. Der Versuch wurde nun auch in dieser Weise angestellt. Der auf der Kathode befindliche Silberniederschlag war vollkommen gleichmässig und zeigte nicht die geringste Streifung.

Liesse man diesen Versuch längere Zeit andauern, so würde die Lösung am Boden des Gefässes immer concentrirter werden, während oben die Lösung an der Kathode nach und nach so viel von ihrem Procentgehalt verlieren würde, dass an dieser schliesslich Gasentwicklung auftreten müsste. Alle diese Unterschiede gegen den vorhergehenden Versuch wären also nicht durch Veränderung der electricischen Bedingungen, sondern einzig und allein durch das Fehlen einer Strömung hervorgerufen.

Der Mittelpunkt der Kathode (Fig. 4) war in verschiedener Beziehung ausgezeichnet; einmal in electricischer, als der Punkt grösster Stromdichte; andererseits wurde in ihm die Kathode von der Anodenströmung getroffen. Dass er nur infolge der letzteren Eigenschaft zum Strahlenmittelpunkt wurde, zeigt sehr deutlich folgender Versuch. Wenn man in einem Gefässe die Kathode etwa um  $45^{\circ}$  gegen die Horizontale geneigt anbringt, so hat man, von der Strömung abgesehen, folgende Verhältnisse: der einzige ausgezeichnete Punkt auf der Kathode wäre der der Anode nächste (*a* in Fig. 5A). Verdankte also die Streifung ihre Entstehung direct electricischen Bedingungen, so müsste sie von diesem Punkte ausgehen oder wenigstens in deutlicher Beziehung zu ihm stehen. Fassen

weil der Versuch länger als gewöhnlich gedauert hat (ca. 5 Stunden). Bei Betrachtung eines Niederschlages unter dem Mikroskop findet man fast stets, dass die Streifen nichts sind als Reihen von kleinen, wenig oder gar nicht zusammenhängenden Dendriten.

wir dagegen die Strömung ins Auge, so ist der ausgezeichnete Punkt auf der Kathode der senkrecht unter der Anodenspitze befindliche (*b*). In Wirklichkeit entsteht auch während der Electrolyse ein Streifenkegel, der *b* zu seiner Spitze hat, in *a* dagegen zeigt sich durchaus nichts Besonderes, als eine grössere Dichte des Niederschlages der grösseren Stromdichte entsprechend (Fig. 5 B [0,67]).

Es muss hier übrigens noch erwähnt werden, dass gerade infolge der Strömung *a* nicht der einzige in electrischer Beziehung ausgezeichnete Punkt ist. Denn der die Anodenströmung bildende concentrirtere Flüssigkeitsfaden bewirkt durch seine grössere Leitungsfähigkeit ein zweites, allerdings kleineres Maximum der Stromdichte, wie sich durch Nobili'sche Ringe, die man ja als Linien gleicher Stromdichte zu betrachten hat, auch experimentell zeigen lässt. Bringen wir nämlich in eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Blei ein Platinblech als Anode in derselben schrägen Stellung, wie die Kathode im eben besprochenen Versuch, und diesem gegenüber einen als Kathode dienenden Platindraht, dessen Spitze etwa 15 mm von dem Anodenblech entfernt ist, so würden wir bei Stromschluss zunächst nur die gewöhnlichen Nobili'schen Ringe erhalten. Sobald wir aber dafür sorgen, dass von der Spitze des Platindrahtes herabfliessend ein Strom stark concentrirter Bleiacetatlösung das Anodenblech trifft, so wird sich infolge der besseren Leitungsfähigkeit dieses Flüssigkeitsfadens ein zweites Maximum der Dichte bilden, also auch ein zweites Centrum, das ebenfalls von einem System farbiger Streifen umgeben ist. Fig. 6 [0,75] zeigt das Resultat eines solchen Versuches. Derselbe wurde so schnell unterbrochen, dass nur das erste Braunroth auf dem Blech entstehen konnte, da die Erscheinung, wenn der Versuch länger fortgesetzt war, sich nicht gut photographiren liess. Die Figur bedarf wegen der Analogie mit Fig. 5 wohl kaum der Erklärung; *a* ist der der Drahtspitze nächste Punkt, *b* der senkrecht unter ihr befindliche, in dem der Flüssigkeitsfaden das Blech traf.

Wir haben bis jetzt zur Erzeugung der Streifen stets nur die infolge der Concentrationsänderungen auftretende Strömung benutzt. Dass die Concentrationsänderungen selbst hierbei von keinem unmittelbaren Einfluss sind, zeigt der Um-

stand, dass künstlich hervorgerufene Strömung dasselbe Resultat liefert.

Wurde z. B. bei gleicher Anordnung wie beim ersten Versuch (vgl. Fig. 1, Taf. II) der Tiegel sammt der Anode, welch letztere durch einen den Tiegel verschliessenden Kork eingeführt war, in Rotation versetzt (neun Umdrehungen pro Secunde), so bildeten sich spiralenförmige Silberstreifen, welche in einem der Rotation entgegengesetzten Sinne verliefen. Ausgehend von der Mitte des Bodens, setzten sich dieselben an der Wandung des Tiegels in gleichem Sinne fort, im unteren stark konischen Theile desselben ziemlich steil aufsteigend, um weiter oben eine mehr und mehr sich der horizontalen nähernde Richtung anzunehmen.

Wie jedoch hier die Strömung verlief, lässt sich ohne weiteres nicht mit Sicherheit angeben; an der Tiegelwandung offenbar in jedem Punkte parallel den Spiralen. In welchem Sinne aber, ist deshalb schwer zu entscheiden, weil die Lösung wahrscheinlich zeitweise schneller rotirte wie der Tiegel, zeitweise zurückblieb, da die Rotationsgeschwindigkeit, welche von einem kleinen Electromotor erzeugt wurde, nicht ganz constant war. Uebrigens dürfte man hier der Concentrationsunterschiede wegen auch bei absolut constanter Rotationsgeschwindigkeit nicht annehmen, dass die Flüssigkeit wie ein starrer Körper rotire und relativ zum Tiegel ruhe.

Klarer ist in dieser Hinsicht ein Versuch, bei dem die künstliche Strömung dadurch erzeugt wurde, dass ein Flüssigkeitsstrahl, der senkrecht gegen die Kathode gerichtet war, sich auf ihr nach allen Seiten hin vertheilte. Es war nämlich über der Zersetzungszelle ein zweites Glasgefäss angebracht (Fig. 7 A), das in eine Glasröhre auslief, welche in eine Spitze von 0,7 mm Oeffnung endete; diese war senkrecht gegen die Kathode gerichtet. Die Anode war soweit seitwärts angebracht, dass ihre Strömung die Kathode nicht berührte. ( $a = 80$  mm,  $b = 5,5$  mm.)

Es konnten nun, je nachdem die künstliche Strömung unterhalten wurde oder nicht, zwei vollkommen verschiedene Resultate erzielt werden, welche in Fig. 7 B mit  $a$  und  $b$  bezeichnet sind.  $a$  ist die Streifung, welche auf der Kathode entstand, wenn sie von dem Flüssigkeitsstrahle getroffen wurde;

derselbe musste sich auf ihr nach allen Seiten ausbreiten und so diese strahlenförmige Erscheinung liefern. *b* dagegen zeigt das Resultat, welches entstand, wenn die künstliche Strömung nicht unterhalten wurde. In diesem Falle bildete die aufsteigende Kathodenströmung die etwas weniger deutlichen Parallelen (Fig. 7 *Bb*).

Ueerblicken wir jetzt die bisher beschriebenen Versuche <sup>1)</sup>, so kommen wir zu dem unzweifelhaften Resultat, dass die Streifung von der Flüssigkeitsströmung hervorgerufen wird. Denn wir haben gefunden, dass die Streifung nur entsteht, wenn eine Strömung vorhanden ist und dann unter allen Umständen denselben Weg verfolgt, wie diese.

Wie sie aber entsteht, ist bei weitem schwerer zu beantworten. Wahrscheinlich hindert die Strömung den Ansatz von Silberkrystallen. Zuerst setzen sich dieselben auf der glatten Fläche vollkommen unregelmässig an. Durch diese Hindernisse wird die Strömung auf der Kathode in einzelne Fäden zertheilt und nun findet der Niederschlag fast ausschliesslich zwischen je zwei solchen Fäden statt. Jedoch soll das nur ein Versuch zu einer Erklärung sein.

Von Interesse ist hier der Einfluss künstlicher Hindernisse. Klebt man z. B. auf eine vertikale Kathode ein Wachstückchen, so gehen die Silberstreifen bis dicht unter dasselbe parallel, ohne ihre ursprüngliche Richtung zu ändern; erst hier bemerkt man gelegentlich ein Ausweichen (vgl. Fig. 8, Nr. 9, 10 und besonders 7 oben links, wo das Hinderniss an der Kathode haftende Luftblasen waren), ebenso an der Oberfläche der Lösung an den Stellen, wo sich dieselbe durch Adhäsion hinaufgezogen hatte (Fig. 8, Nr. 9). Oft jedoch behalten die Silberstreifen bis zuletzt ihre Richtung bei. So erklärt es sich wohl auch, dass Kirmis nach der Anbringung der Kittbalken keine Störung erhalten hatte, was allerdings immer noch nicht als Grund dafür gelten konnte, dass die Strömung

<sup>1)</sup> Um einem etwaigen Einwande zu begegnen, muss erwähnt werden, dass stets dafür gesorgt wurde, dass der störende Einfluss der Schmirgelrichtung, auf den oben hingewiesen wurde, nicht etwa die Resultate fälschen konnte. Die Kathoden wurden stets senkrecht zu der zu erwartenden Streifenrichtung geschmirgelt; und diese liess sich ja nach den ersten Versuchen immer leicht vorhersagen.

keinen Einfluss habe, da man ja nicht mit Sicherheit angeben konnte, ob dieselbe wirklich einen anderen Lauf genommen hatte, als die Silberstreifen.

Oberhalb eines Hindernisses pflegt sich ein breiterer Kanal zwischen zwei Streifen zu bilden (vgl. Fig. 8, Nr. 3, 4, 10). Es haben sich also hier offenbar die das Wachsstückchen treffenden Fäden auf der Oberfläche desselben vereinigt, um sich von der höchsten Stelle in einem oder mehreren stärkeren loszureissen. Auch wenn auf der Kathode eine Stelle zufällig (oder z. B. infolge eines dünnen Lacküberzuges) von Niederschlag frei bleibt, geht von ihrem höchsten Punkte gewöhnlich ein breiterer Kanal weiter.

Es wurde weiter versucht, die Art und Weise, wie die zuerst sich unregelmässig niederschlagenden Silberkrystalle sich nach und nach zu Streifen anordnen, mit Hülfe des Mikroskops kennen zu lernen; jedoch gelang dies nicht. Wahrscheinlich ist jedenfalls, dass die später niedergeschlagenen Silberkrystalle sich im Schutze der ersteren, d. h. also, in Bezug auf die Strömungsrichtung hinter denselben, ansetzen.

Auf der während der Electrolyse allmählich in Lösung gehenden Anode wurde nie eine Streifung beobachtet; vielmehr zeichnete sich die Oberfläche derselben fast immer durch grosse Ebenheit aus. Der Grund dafür ist leicht ersichtlich: auf ihr ist jede etwa stehen gebliebene Erhöhung der lösenden Wirkung des Stromes in grösserem Maasse ausgesetzt, da die Stromdichte an diesen Stellen stärker ist, als in der Umgebung. Auf der Kathode dagegen, wo jeder Ansatz von Silber sogleich ein kleines Maximum der Stromdichte hervorruft, veranlasst dasselbe einen stärkeren Ansatz von Metall an dieser Stelle.

Sind die Verhältnisse so, dass das Maximum gegen seine Umgebung stark überwiegt, was bei starkem Potentialgefälle, also entweder bei stark verdünnter und somit schlecht leitender Lösung oder bei starkem Strome der Fall ist, so entstehen Dendriten.

#### **Einfluss der Concentration.**

Um den Einfluss der Concentration zu ermitteln, kam es darauf an, Silbernitratlösungen verschiedener Concentration unter sonst vollkommen gleichen Verhältnissen zu electrolysiren. Es wurden zu diesem Zweck in den Stromkreis hintereinander vier

gleichgrosse Zersetzungszellen eingeschaltet. Dieselben bestanden in parallelepipedischen Glaskästchen, deren Höhe 7 cm, Breite 3,5 cm und Länge 5 cm im Lichten betrug. Auf den Boden derselben waren rechteckige Stücke Spiegelglas gelegt, die die Lage von Anode und Kathode, die an den zwei schmälere Wänden einander gegenüber angebracht waren, sicherten. Die Anoden bestanden aus 1 cm breiten Silberblechstreifen von 2 mm Dicke. Die Platinkathoden, ebenfalls alle von gleicher Form, waren 3 cm breit und 6 cm hoch. So musste infolge der gleichen geometrischen Verhältnisse bei gleicher Stromstärke die Stromdichte die gleiche sein. Die in Fig. 8 wiedergegebene Reihe wurde durch die Electrolyse von Lösungen gewonnen, die theils aus käuflichem „chemisch reinem Silbernitrat“, theils durch Lösung von galvanisch niedergeschlagenem Silber in Salpetersäure hergestellt war; durch wiederholtes Abdampfen war die freie Säure bis auf Spuren entfernt. Die Concentration ist durch den Procentgehalt an Salz, bezogen auf das Gewicht der Lösung, angegeben. Die Reihe wurde durch drei Versuche gewonnen, die je eine Stunde dauerten. 1, 2, 3, 4 waren beim ersten, 5, 6, 7, 8 beim zweiten, 9 und 10 beim dritten im Stromkreis. Die Stromstärke betrug bei allen drei Versuchen 0,15 Amp., die Stromdichte an den Kathoden war 0,0114 Amp. pro Quadratcentimeter (0,765 mg Silber pro Quadratcentimeter und Minute). Man sieht, dass die Deutlichkeit der Streifung mit zunehmender Concentration zunimmt. (In 6, 7, 8 ist der Niederschlag stellenweise abgebrochen.)

Der Ausdruck „Deutlichkeit der Streifung“ ist etwas unbestimmt. Die Streifung ist im Folgenden deutlich genannt, wenn der Querschnitt der einzelnen Streifen gross ist, oder wenn — was dasselbe ist, da stets nur Niederschläge verglichen werden, bei denen die auf der Flächeneinheit niedergeschlagene Silbermenge annähernd dieselbe ist — wenig Streifen eine gewisse Breite einnehmen. Und zwar ist dies letztere das geeignetere Kriterium, da es bei der Vergleichung zweier Niederschläge, zumal nach Abbildungen, zuerst auffällt, ob die Streifen eng oder weit liegen.

Andere Versuche jedoch, bei denen nur käufliches Silbernitrat zur Lösung verwandt war, gaben bei gleichen Bedingungen etwas abweichende Resultate. Der Niederschlag war hier



gröber krystallinisch, die Streifen nicht so vollkommen glatt, wie besonders in 6, 7, 8 und nicht so deutlich. Es musste daher angenommen werden, dass eine von den beiden Lösungen unrein sei, jedoch gelang es nicht, zu bestimmen, worin diese Verunreinigungen bestanden.

Um diesem Uebelstande aus dem Wege zu gehen, da er nicht gehoben werden konnte, wurden die Versuche wiederholt. Das jetzt verwandte Silbernitrat stammte aus der Schering'schen Fabrik; die Anoden bestanden aus chemisch reinem Silber (von W. C. Heraeus), während vorher nur Anoden aus Feinsilber verwandt waren, das möglicherweise, sich allmählich lösend, auch den Grund zur Verunreinigung der Lösung gegeben haben konnte. Fig. 9 A stellt die jetzt gewonnene Versuchsreihe dar. Die Concentrationen betrugen 2, 5, 10, 50 Proc. beim ersten, 20, 30, 40 beim zweiten Versuch. Die Stromstärke war bei beiden 0,15 Amp., die Stromdichte an den Kathoden 0,0125 Amp. pro Quadratcentimeter (0,840 mg pro Quadratcentimeter und Minute). Die Versuche dauerten eine Stunde. Man sieht, dass hier ebenfalls die Deutlichkeit der Streifung mit der Concentration zunimmt. Jedoch bleibt dieselbe hier, wo die Lösung sicher rein war, bedeutend hinter der in Fig. 8 wiedergegebenen Versuchsreihe zurück. Es ist jedenfalls bemerkenswerth, dass geringe Verunreinigungen so grosse Unterschiede hervorrufen. Vielleicht wäre es möglich, dass sich hieraus das vollkommene Abweichen der Resultate des Hrn. Kirmis von den hier gewonnenen erklärte. Bei Concentrationen von 5 bis 10 Proc., die dieser als die geeignetsten zur Gewinnung der Streifung angiebt, ist allerdings hier nicht einmal in Fig. 8 eine solche zu bemerken. Jedoch ist das wohl der Wirkung eines anderen Factors, der Stromdichte, zuzuschreiben.

#### Einfluss der Stromdichte.

Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass die Grösse der Stromintensität hier nur relativ zur Kathodenfläche in Betracht kommen kann. Und zwar beziehen sich die angegebenen Werthe der Stromdichte bei allen Versuchen auf die Stromdichte an der Kathode, da nur die hier herrschende für die Vorgänge auf derselben maassgebend zu sein schien. Eine



Vergleichung mit den einzeln angegebenen Versuchen des Hrn. Kirmis ist leider nicht möglich, da dieser den Angaben über Stromstärke einen Grad seiner Tangentenbussole zu Grunde gelegt hat. Allgemein gibt er als Maximum der Stromdichte für die Entstehung von Streifen die Ausscheidung von 0,28 mg Silber pro Quadratcentimeter und Minute an (0,0042 Amp. pro Quadratcentimeter). Wenn auch diese Grenze in Wirklichkeit viel höher liegen dürfte (in der Versuchsreihe Fig. 9A hatten wir 0,0125 Amp. pro Quadratcentimeter), so ist es doch jedenfalls richtig, dass die Streifung bei abnehmender Dichte deutlicher wird. Vergleicht man die Versuchsreihe Fig. 9B, bei welcher die Stromstärke 0,05 Amp., die Stromdichte 0,0042<sup>1)</sup> Amp. pro Quadratcentimeter betrug, mit der Reihe A, wo wir die dreifache Stromstärke bei gleichen übrigen Verhältnissen, also auch die dreifache Stromdichte hatten, so sieht man, dass bei jeder Concentration, abgesehen höchstens von den beiden ersten, die Streifung eine deutlichere geworden ist. Es muss erwähnt werden, dass die Zerstückelung der Streifen bei dem aus der 50procentigen Lösung gewonnenen Niederschlag vom Schmirgeln mit unreinem Schmirgelpapier herrührt. Es entstand hier zuerst eine horizontale Streifung, die die gleichmässige Ausbildung der von der Strömung herrührenden verticalen hinderte. Um die Ergebnisse der Reihen A und B gut vergleichen zu können, wurde dafür gesorgt, dass in beiden auf der Flächeneinheit der Kathoden gleiche Mengen Silbers ausgeschieden wurden, d. h. während im ersten Fall (A) ein Strom von 0,15 Amp. eine Stunde die Zellen durchfloss, dauerte im zweiten (B) der Strom von 0,05 Amp. drei Stunden.

Noch deutlicher zeigt den Einfluss der Stromdichte ein Versuch, dessen Resultat in Fig. 10 dargestellt ist. Die vier hintereinander geschalteten Zellen waren hier alle mit 26,5-procentiger Lösung gefüllt, jedoch nur soweit, dass die in der Flüssigkeit befindlichen Kathodenflächen sich etwa wie 1:2:3:4 verhielten. Es wurde nun ein Strom von 0,05 Amp. durch den Stromkreis geschickt. Nach 40 Minuten wurde die erste Zelle ausgeschaltet, wobei jedoch die Stromstärke constant er-

1) Die Uebereinstimmung mit dem von Hrn. Kirmis angegebenen Maximum ist zufällig.

halten wurde, was sich durch eine ausserdem in den Stromkreis eingeschaltete Zelle mit verschiebbaren Electroden leicht ausführen liess. Nach weiteren 40 Minuten wurde die zweite Zelle ausgeschaltet etc., sodass auch hier die auf der Flächeneinheit niedergeschlagene Silbermenge auf allen vier Kathoden annähernd dieselbe war. Man sieht aus der Figur, dass die Deutlichkeit der Streifung mit abnehmender Stromdichte bedeutend zunimmt. Um dem Einwand zu begegnen, dass sich hier an der grösseren Fläche die Strömung habe besser ausbilden können, und nur deswegen die Streifung auf 4, der grössten Fläche, die deutlichste sei, wurde ausserdem durch eine Zelle, die nur ebenso weit wie die erste gefüllt war, ein Strom von nur 0,0125 Amp. geschickt. Die Stromdichte musste dann dieselbe sein, wie vorher in Zelle 4, und somit, da auch die Dauer des Versuches dieselbe war (160 Min.), das Ergebniss (vgl. 4 und 4b in Fig. 10).

Es dürfte passend sein, hier auf den im zweiten Versuch (Fig. 2) hervorgehobenen Umstand zurückzukommen, dass der untere Rand der cylindrischen Wandung sowohl, wie der äussere des Bodens vollkommen vom Silberniederschlag freigebieben war. Die Stromdichte musste an diesen Stellen offenbar ein Minimum sein. Um zu ermitteln, ob das der Grund der Erscheinung gewesen sei oder vielleicht das Nichtzusammenhängen der beiden Kathodenstücke, wurde folgender Versuch angestellt. Ueber dem horizontalen Theile (*a*) einer rechtwinkelig gebogenen Platinkathode befand sich senkrecht die stabförmige Silberanode (Fig. 11 *B*). Es blieb hier während der Electrolyse ebenfalls ein Streifen auf der Kathode in der Nähe der Kante frei, jedoch merkwürdigerweise nur auf dem verticalen Theile (*b*) derselben, wie man in Fig. 11 *A*, der Wiedergabe der in eine Ebene aufgebogenen Kathode sieht. Ein weiterer Versuch, bei dem die Stellung der Kathode dieselbe war, die Anode jedoch sich in horizontaler Lage befand — der in Fig. 12 *B* schraffierte Theil derselben war durch Paraffinüberzug isolirt, ergab ein etwas abweichendes Resultat (Fig. 12). Man sieht, dass hier auf beiden Seiten von der in der Figur durch einen Querstrich bezeichneten Kante ein schmaler Streifen fast von Silberniederschlag freiblieb, ein Verhalten, das sich aus diesen Versuchen jedenfalls noch nicht genügend erklärt.

Wenn man es hiernach aber als Erfahrungsthatsache betrachtet, dass der Niederschlag an Stellen geringerer Stromdichte, die von solchen grösserer umgeben sind, nicht nur geringer ist, sondern oft ganz ausbleibt, so erklärt sich hieraus sehr gut die Neigung zur Streifenbildung überhaupt.

#### **Einfluss der Grösse der electromotorischen Kraft.**

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass hier, wenn von dem Einfluss der Grösse der electromotorischen Kraft die Rede ist, nur die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode gemeint sein kann. Man würde sich also vielleicht klarer ausdrücken, wenn man statt dessen von der Grösse des Widerstandes innerhalb der Zelle spräche. Es muss auffallen, dass Kirmis dies aber an keiner Stelle seiner Untersuchung thut, und es ist, wie schon erwähnt, daher auch nicht zu entscheiden, ob bei seinen Versuchen mit hoher electromotorischer Kraft der Hauptwiderstand sich in oder vor dem Silbervoltameter befunden hat.

Es wären von mir kaum Versuche in dieser Hinsicht gemacht worden, wenn nicht eben Hr. Kirmis diesem Factor so grosses Gewicht beigelegt hätte: „Den wesentlichsten Einfluss“, sagt er, „zur Erreichung der regelmässigen Anordnung der Silberkryställchen, den Impuls dazu, scheint jedoch ein neues Moment, die Grösse der electromotorischen Kraft, zu geben.“

Es galt also zunächst den Widerstand in der Zelle zu vergrössern. Zu diesem Zweck wurde ein schmales, 19,4 cm langes Glasgefäss benutzt, das an seinem einen Ende die Kathode, ein Platinblech von 3 cm Breite und 6 cm Höhe, aufnahm, an dem anderen durch eine Glasröhre mit einem kleinen Becherglase communicirte, welches die Anode enthielt. Es wurden zwei Versuche angestellt.

Beim ersten war die Lösung 10procentig. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode, die durch ein neben-geschaltetes Torsionsgalvanometer gemessen wurde, betrug bei Beginn des Versuches 107 Volt. Während desselben erwärmte sich die Lösung in der Glasröhre stark; die Potentialdifferenz war am Ende des Versuches, nach 3 Stunden, auf 101 Volt herabgesunken. Die Stromstärke betrug im Mittel 0,055 Amp.,

der Widerstand in der Zelle also ca. 1900 Ohm. Das Resultat wurde mit solchen bei gleicher Concentration und Stromdichte erhaltenen verglichen: es war kein Unterschied zu bemerken.

Der zweite Versuch wurde mit Rücksicht auf einen von Kirmis erwähnten mit einprocentiger Lösung unter denselben Verhältnissen gemacht. Der Niederschlag war nach drei Stunden noch völlig streifenlos in Uebereinstimmung mit den übrigen Versuchen. Es schien dies zu genügen, um zu zeigen, dass die Grösse der Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode keinen Einfluss auf die Streifung habe.

#### Einfluss der Temperatur.

Es bleibt noch ein Versuch zu erwähnen, der sich auf den Einfluss der Temperatur bezieht. Es wurden in den Stromkreis zwei Zellen eingeschaltet, von denen sich die erste in schmelzendem Eise, die zweite in heissem Wasser befand. Die Gefässe waren mit Filzstücken zugedeckt. Die Concentration der Lösung betrug in beiden Zellen 26 Proc. Nach einer halben Stunde, einer Zeit, nach welcher man annehmen konnte, dass die Lösung innerhalb der Zellen, von denen die eine schon vorher erwärmt, die andere in Eis gestellt war, die Temperatur ihrer Umgebung angenommen hatte, wurde ein Strom von 0,15 Amp. hindurchgeschickt; der Versuch dauerte 40 Min. Die Messungen ergaben, dass in der ersten Zelle die Temperatur von  $0^{\circ}$  auf  $0,5^{\circ}$  gestiegen, in der zweiten wie in dem sie umgebenden Wasser von  $80^{\circ}$  bis auf  $51^{\circ}$  gesunken war. Wenn man bei ersterer nun auch die Temperatur für constant ansehen und daher durch Wärmedifferenzen entstandene Strömungen für ausgeschlossen halten konnte, so lässt sich das jedenfalls von der zweiten nicht behaupten. Immerhin lässt sich annehmen, dass auch hier die durch Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Strömungen nicht bedeutend gewesen sein konnten.

Das Ergebniss des Versuches ist durch Fig. 13 wiedergegeben; *a* ist der aus der kalten, *b* der aus der warmen Lösung gewonnene Niederschlag. Der bei normaler Zimmertemperatur erhaltene (Fig. 9 *A* 30 Proc.) reiht sich zwischen dieselben ein und man sieht, dass die Deutlichkeit der Streifung mit zunehmender Temperatur der Lösung zunimmt.

Die bisher betrachteten Versuche bezogen sich alle auf die Electrolyse von Silbernitrat. Andere Silbersalze wurden nicht untersucht. Es war weiter zu erwarten, dass man dasselbe Resultat bei anderen Metallen erhalten würde, die durch den galvanischen Strom in krystallinischer Form niedergeschlagen werden; jedoch war dies nicht bei allen, die untersucht wurden, der Fall.

Kirmis erwähnt, dass er dieselben Resultate bei der Electrolyse von Kupfersulfat erhalten habe: „Dieselbe, wenn auch undeutlichere, Verticalstreifung wie Silber, zeigte Kupfer, das aus der Lösung seines schwefelsauren Salzes gefällt war.“ Jedoch ist anzunehmen, dass er nur deshalb hier undeutlichere Streifung erhielt, weil er die geeignetsten Bedingungen für die Streifung bei der Electrolyse von Kupfersulfat nicht gekannt hat. Die Streifen bilden sich hier sogar zu beträchtlicher Dicke aus.

So ist z. B. Fig. 14 [0,24] die Wiedergabe eines aufgerollten Kupfercylinders aus einem vielgebrauchten Daniellelement. Die sehr deutlichen aus warzigem Kupfer bestehenden verticalen Streifen waren bis zu 1,5 mm dick. Die sie unterbrechenden horizontalen rühren offenbar daher, dass das Element öfter nur bis zu dieser Höhe gefüllt gewesen war.

Fig. 15 [1,4] zeigt einen Kupferniederschlag, der wie der in Fig. 4 dargestellte auf einer horizontalen Kathode unter dem Einflusse der Anodenströmung entstanden war. Eine ähnliche strahlenförmige Zeichnung liess sich auch hier wie beim Silber durch künstliche Strömung erzielen. Durch eine Einrichtung, wie die in Fig. 7A skizzirte, wurde in der Lösung ein Flüssigkeitsstrahl senkrecht gegen die Kathode gerichtet, der auseinanderfliessend, die in Fig. 16 [2,3] wiedergegebene Zeichnung lieferte.

Die Streifen sind hier bei Kupfer wesentlich cohärent, während sie ja bei Silber meist aus einer Reihe unzusammenhängender kleiner Dendriten bestanden.

Den galvanisch arbeitenden Technikern ist diese Streifenbildung wohl bekannt. Um glatte, gleichmässige Kupferüberzüge zu erhalten, wird es empfohlen, die betroffenen Gegenstände in hin- und hergehender Bewegung zu erhalten.<sup>1)</sup>

1) Vgl. Jos. Schaschl, Galvanostegie. Wien (Electr.-techn. Bibl. 30).

Auch hier scheint eine starke Concentration der Lösung die Streifung zu begünstigen, wie die in Fig. 17 wiedergegebenen Resultate erkennen lassen. Die in *A* abgebildeten Niederschläge 1, 2, 3 wurden in drei hintereinander geschalteten Zellen aus Lösungen von der Concentration 6, 20 und 25 Proc.<sup>1)</sup> erhalten. *B* zeigt vier Niederschläge, die sich aus Lösungen von der Concentration 1, 8, 16, 24 Proc. ausschieden. Die Ursache des zwischen beiden Reihen bestehenden Unterschiedes in der Gleichmässigkeit und Deutlichkeit der Streifung liegt in der verschiedenen Grösse der angewandten Stromdichte. Dieselbe betrug in *A* 1, 2, 3 0,0038 Amp. pro Quadratcentimeter, in *B* 1, 2, 3, 4 nur 0,00041 Amp. pro Quadratcentimeter. *A* 4 (Concentration 3 Proc.) steht mit einer Dichte von 0,0029 in der Mitte. Eine ganze Reihe vorangegangener Versuche hatte gar keine Streifung ergeben; bei ihnen war die Stromdichte stets erheblich grösser gewesen.

Man sieht, dass auch hier die Stromdichte von wesentlichem Einfluss ist, und zwar wieder in demselben Sinne wie beim Silber wirkt, indem mit abnehmender Dichte die Bildung von Streifen sowie ihre Deutlichkeit zunimmt.

Natürlich war bei Anwendung so schwacher Ströme (17 *A*: 0,5 Amp., 17 *B*: 0,01 Amp.) eine verhältnissmässig lange Dauer der Electrolyse erforderlich. Die in 17 *A* wiedergegebenen Niederschläge brauchten 96, die in 17 *B* 91 Stunden zu ihrer Bildung, und dabei ist bei letzteren die ausgeschiedene Metallmenge, verglichen z. B. mit den in Fig. 15 und 16 dargestellten Resultaten, noch immer eine sehr geringe.

Es mag noch kurz darauf hingewiesen werden, dass die vorzügliche Ausbildung der Streifen auf der in Fig. 14 abgebildeten Kupferplatte eines grossen Daniellelementes in vollständigem Einklange mit den oben angegebenen Bedingungen steht. Denn einmal wird in den Daniellelementen die Kupfersulfatlösung nahezu gesättigt erhalten; andererseits wird die Stromdichte in der Regel nur eine sehr geringe gewesen sein. Denn nimmt man selbst an, das Element habe im Durchschnitt einen Strom von 1 Amp. geliefert — ein Werth, der wohl kaum in Wirklichkeit erreicht sein dürfte — so musste die

1) Des krystallisirten Salzes.



Stromdichte bei der mehr als 500 qcm grossen Fläche kaum 0,002 Amp. pro Quadratcentimeter betragen.

Versuche mit Bleiacetat scheinen an der Entstehung der grossblättrigen Dendriten zu scheitern, die sich schnell bilden, wenn die Stromstärke so gross ist, dass die entstehenden Konzentrationsunterschiede eine einigermaassen lebhafte Strömung in der Lösung hervorrufen können. Vermeiden kann man diesen Uebelstand, wenn man bei schwacher Stromstärke künstliche Strömung anwendet. Auf diese Weise wurde eine sehr feine strahlenförmige Streifung erhalten, deren Mittelpunkt von einem gelbrothen Fleck gebildet war, der wohl, aus einer dünnen glatten Schicht bestehend, seine Farbe, ebenso, wie die Nobili'schen Ringe, der Interferenz des reflectirten Lichtes verdankt.

Auch mit Zinksulfat wurde ein Versuch angestellt. Es waren drei Glaskästchen gefüllt mit verschieden concentrirten Lösungen hintereinander in den Stromkreis eingeschaltet (die specifischen Gewichte der Lösungen waren 1,245; 1,085; 1,035). Die Stromstärke betrug 0,15 Amp. In der Zelle, welche die concentrirteste Lösung enthielt, fand während des Stromdurchgangs an Anode wie Kathode starke Gasentwicklung statt. An letzterer erzeugte die durch die nach oben steigenden Gasblasen hervorgerufene sehr lebhafte Strömung die in Fig. 18 A, a und 18 B wiedergegebene feine Streifung, während in den anderen beiden Zellen, in denen eine Gasentwicklung bez. geringer oder gar nicht auftrat, eine solche nicht entstand (Fig. 18 A). Man sieht, dass in der dritten Zelle, deren Kathode durch 18 A, c dargestellt ist, und wo die Menge des niedergeschlagenen Zinks bei weitem die grösste, eine sehr regelmässige Dendritenbildung stattgefunden hat.

Nickelsalze scheinen stets nur ganz glatte Niederschläge zu geben.

Aus Zinnchlorid wurde das Metall in sehr grossblättrigen Dendriten ausgeschieden. Es scheint, als ob der schon beim Blei erwähnte Grund für die Nichtbildung der Streifen hier im erhöhtem Maasse gälte, dass nämlich die Strömung durch die breiten Blättchen gehindert wird, einen geradlinigen Weg zu verfolgen.



## Schluss.

Als Gesamttergebniss der hier beschriebenen Versuche können wir Folgendes zusammenfassen: Die streifenförmige Anordnung galvanischer Niederschläge hat ihren Grund in den durch die Concentrationsänderungen während der Electrolyse entstehenden Flüssigkeitsströmungen. Bei der Electrolyse von Silbernitrat entwickeln sich die Streifen am besten bei starker Concentration der Lösung und geringer Stromdichte. Erhöhung der Temperatur scheint ebenfalls einen günstigen Einfluss auf ihre Bildung zu haben. Die Grösse der angewandten electromotorischen Kraft ist von gar keinem Einfluss. Bei der Electrolyse von Kupfersulfat zeigt sich dieselbe Erscheinung. Die Hauptbedingung für dieselbe ist auch hier geringe Stromdichte. Die Concentration der Lösung zeigt denselben, jedoch weniger starken Einfluss, wie bei Silbernitrat.

Weniger deutlich wurde eine Streifung des Niederschlages bei Bleiacetat und Zinksulfat erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Winter 1892/93 im Laboratorium des hiesigen, unter der Leitung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Kundt stehenden physikalischen Instituts ausgeführt. Ich unterlasse nicht, diesem, meinem hochverehrten Lehrer, für das meiner Arbeit gütigst geschenkte Interesse, sowie besonders Hrn. Dr. Blasius für die Anregung zu derselben und seine mannichfaltige freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Berlin, im December 1892.

6. *Die electriche Leitfähigkeit einiger Lösungen von Salzen, besonders des Calciums, Strontiums und Bariums; von Albert C. Mac Gregory.*

(Aus der Strassburger Dissertation.)

Die Bestimmungen sollen einige Lücken in der Kenntniss electrolytischer Leitvermögen, besonders von Salzen der alkalischen Erden, ausfüllen. Oxalsaures Kali und essigsaures Silber sind beigelegt.

Zum Schluss findet man eine Vergleichung des gewöhnlichen und des Wien'schen optischen Telephons und einige Erfahrungen über Destillation von Wasser durch gläserne Kühler.

Da die Untersuchungen sich über Lösungen vom Moleculargehalt  $m=0,0001$  bis zu solchen vom Gehalt  $m=1,00$  und mehr erstrecken, so mussten zwei Gefässe für die Widerstandsmessung in Anwendung gebracht werden, nämlich eines für die Lösungen vom Gehalt  $m=0,0001$  bis zu  $m=0,01$ , und ein anderes für die concentrirteren Lösungen. Ersteres war das von Hrn. Kohlrausch gebrauchte und beschriebene<sup>1)</sup> Gefäss mit 500 ccm Lösung.

Das in  $\frac{1}{6}$  Grad getheilte in der Flüssigkeit befindliche Thermometer war auf ein Normalthermometer aus der Reichsanstalt zurückgeführt.

Das für die concentrirteren Lösungen verwendete Gefäss, bestehend aus zwei kleinen Fläschchen mit Glasstopfen, die durch ein Glasrohr von ca. 6 mm Durchmesser verbunden waren<sup>2)</sup>, stand im Wasserbade. Weil beim Durchgang des Stromes durch dieses enge Verbindungsrohr Wärme producirt wird, so wurden die Ablesungen an der Brücke so schnell als möglich gemacht. Ausserdem wartete man, bis die ein-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 178. 1895. Vgl. daselbst auch die Correctionen wegen der Füllungshöhe.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. Taf. I, Fig. 2. 1879.

getretene Constanz der Einstellungen den Temperatenausgleich zwischen Lösung und Wasserbad anzeigte.

Von der Brücke in Walzenform nach Kohlrausch wurden meistens die Widerstände 100 und 1000 Ohm benutzt. Die Werthe waren auf einen Normalrheostaten zurückgeführt. Der Brückendraht war calibriert und wurde öfters controllirt.

Die Widerstandscapacität der beiden Gefässe wurde bestimmt mit Normal- und Theilnormallösungen von KCl und NaCl; diejenige des grösseren Gefässes mit Lösungen vom Moleculargehalt 0,05, 0,02 und 0,01, unter Annahme des Leitvermögens dieser Lösungen nach Kohlrausch bei 18° gleich 5415, 2246 und  $1147 \cdot 10^{-10}$  für KCl und 4485, 1876 und  $962 \cdot 10^{-10}$  für NaCl ( $Hg = 1$ ). Für das kleinere Gefäss kamen Lösungen vom Moleculargehalt 1,00, 0,5 und 0,1 zur Anwendung.

Die gefundenen Quecksilbercapacitäten sind: für das grössere Gefäss

$m = 0,05$	0,02	0,01	Mittel
NaCl 1073,9	1072,5	1073,2	} $1073 \cdot 10^{-8}$ Ohm;
KCl 1071	1075	1073	

für das kleinere Gefäss

$m = 1,00$	0,5	0,1	Mittel
KCl 1652,4	1653,0	1650,1	} $1651,7 \cdot 10^{-6}$ Ohm.
NaCl 1650,7	1651,3	1653,0	

Soweit es möglich war, wurden die Lösungen in der Art bereitet, dass das reine Salz direct abgewogen, in Wasser gelöst, und diese Lösung auf 1 l aufgefüllt wurde. In den Fällen, wo ein genaues Abwägen des Salzes nicht anging, wurde zunächst eine concentrirte Lösung hergestellt und diese dann auf Grund des specifischen Gewichtes bis zur Normalstärke gebracht. Zu diesem Zwecke wurden Tabellen, die den Zusammenhang zwischen specifischem Gewicht und Procentgehalt angeben, benutzt, und zwar die von Kohlrausch für  $SrCl_2$  und  $Ca(NO_3)_2$ , von Franz für  $Ba(C_2H_3O_2)_2$ , von Hager für  $Ca(C_2H_3O_2)_2$ .

Die so gewonnenen Normallösungen wurden noch auf ihre Richtigkeit geprüft durch Vergleichung ihres specifischen Gewichtes mit den von anderen Autoren angegebenen Zahlen, und, soweit Daten über die electriche Leitfähigkeit von anderen vorlagen, auch durch Vergleichung mit diesen.

Die gefundenen specifischen Gewichte für die Normallösungen ( $m = 1$ ) sind folgende:

Salz	Spec. Gew. 18/4	Salz	Spec. Gew. 18/4
$\frac{1}{2}$ $\text{CaCl}_2$	1,0435	$\frac{1}{2}$ $\text{SrCl}_2$	1,06765
$\frac{1}{2}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,0611	$\frac{1}{2}$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1,0816
$\frac{1}{2}$ $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	1,0386	$\frac{1}{2}$ $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	1,0669
$\frac{1}{2}$ $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	1,0843	$\frac{1}{2}$ $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,0575

Die Lösungen vom Moleculargehalt  $m = 0,5$  bis  $m = 0,05$  wurden aus den Normallösungen durch directe Verdünnungen in einer Messflasche von 100 ccm dargestellt (Das kleinere Gefäss fasste ungefähr 40 ccm.)

Für die Herstellung der verdünnteren Lösungen wurde der von Hrn. F. Kohlrausch<sup>1)</sup> verfolgte Weg benutzt. Das Gefäss wurde zunächst mit 500 ccm Wasser gefüllt und die Leitfähigkeit des letzteren bestimmt. Dann entnahm ich dem Gefäss 9,5 ccm Wasser und fügte statt dessen mit Hülfe einer sehr genauen Pipette unter drei- bis viermaligem Nachspülen von der Lösung vom Gehalt  $m = 0,1$ :

0,5, 0,5 2,0 und 2,0 ccm

und von der Lösung vom Gehalt  $m = 1,0$ :

0,5 2,0 und 2,0 ccm

zu. Auf diese Weise erhält man Lösungen von den Gehalten:

$m = 0,0001018 \quad 0,0002034 \quad 0,0006079 \quad 0,0010090$

$0,002016 \quad 0,006024 \quad 0,010000.$

*Temperatur.* Bei weitaus den meisten meiner Beobachtungen hielt ich die Temperatur durch Kühlen von aussen mit einem Stückchen Eis oder dadurch, dass das Becherglas mit Wasser befeuchtet wurde, oder durch Erwärmen mit der Hand auf  $18,00 \pm 0,02^\circ$ .

Zur Vermeidung der Parallaxe diente eine Visirlinie auf der Fensterscheibe.

Die Bestimmung des Temperaturcoefficienten wurde an den ursprünglichen Normallösungen ausgeführt.

Die untersuchten Salze sind: Calciumsulfat, Calciumchlorid, Calciumnitrat, Calciumacetat; Strontiumchlorid, Strontiumnitrat, Strontiumacetat; Baryumacetat; Silberacetat; Kaliumoxalat.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 175. 1885.

$\text{CaSO}_4$ : Wegen der Schwerlöslichkeit wurden nur Lösungen bis zum Gehalt  $m = 0,01$  untersucht. 0,3400 g wurden nach Vertreibung des Krystallwassers abgewogen und auf  $\frac{1}{2}$  l verdünnt.

$\text{CaCl}_2$ : Das Salz wurde zwei Stunden lang über  $200^\circ$  erhitzt, im Exsiccator gekühlt, dann 27,713 g abgewogen und auf  $\frac{1}{2}$  l verdünnt.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : Spec. Gewicht der Originallösung 1,1141. Nach Kohlrausch<sup>1)</sup> bedeutet das 13,822 g Salz in 100 g Lösung. Für die Normallösung wurden 593,02 g von der Lösung abgewogen und auf 1 l verdünnt.

$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ : Spec. Gewicht der Originallösung = 1,1443. Nach Hager<sup>2)</sup> bedeutet das 27,234 g Salz in 100 g Lösung. Normallösung: 289,86 g von der Lösung wurden auf 1 l verdünnt.

$\text{SrCl}_2$ : Spec. Gewicht der Originallösung = 1,1343. Nach Kohlrausch (l. c.) bedeutet das 13,922 g Salz in 100 g Lösung. Normallösung: 568,38 g von der Lösung wurden auf 1 l verdünnt.

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ : Das Salz wurde zuerst umkrystallisiert, zwischen  $75$  und  $85^\circ$  getrocknet und dann 105,79 g zu 1 l gelöst.

$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ : Mit diesem Salze führte ich zuerst eine Bestimmung des Krystallwassergehaltes aus, welcher = 4,1 Proc. gefunden wurde, also fast  $\frac{1}{2}$  Molecül  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend. Dann löste ich 107,26 g zu 1 l.

$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ : Spec. Gewicht der Originallösung = 1,1724. Nach Franz<sup>3)</sup> bedeutet das 22,349 g Salz in 100 g Lösung. Normallösung: 570,03 g von der Lösung wurden auf 1 l verdünnt.

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ : Das Salz wurde über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gut getrocknet und dann 92,11 g (ein Molecül  $\text{H}_2\text{O}$  mit gerechnet) zu 1 l gelöst.

$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ : Alle Beobachtungen mit diesem Salze wurden unter Ausschluss von Tageslicht ausgeführt. Für  $m = 0,01$  wurde 0,8347 g Salz direct abgewogen und auf  $\frac{1}{2}$  l verdünnt.

Die spec. Gewichte der Normallösungen vgl. p. 128.

*Wasser.* Das Wasser für die sehr verdünnten Lösungen wurde durch eine zweite Destillation von Wasser aus einer verzinneten Kupferblase durch einen Zinnkühler hergestellt.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 11. 1879.

2) Hager, Adjumenta varia chem. et phys. Leipzig 1876.

3) Franz, Fortschritte der Physik. 28. p. 52. 1872.

Der Kessel wird durch einen grossen Bunsenbrenner geheizt, dessen Verbrennungsgase in den Abzug geleitet werden. Erst nach ungefähr anderthalbstündiger Destillation hatte das übergehende Wasser die gewünschte gute Beschaffenheit: dann destillierte gewöhnlich während drei Stunden ein Wasser über, dessen Leitfähigkeit von 0,75 bis  $1,5 \cdot 10^{-10}$  schwankte: Ein paarmal war die Leitfähigkeit sogar bloss  $0,68 \cdot 10^{-10}$ .

Das Wasser wurde in einer Flasche mit Glasstöpsel, die mit einer Glasglocke bedeckt wurde, aufbewahrt.

#### Resultate.

Bei  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{SrCl}_2$  ging ich mit meinen Messungen nicht über die Normallösungen hinaus, da Hr. F. Kohlrausch in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> schon die concentrirten Lösungen untersucht hat. Indess bezog sich seine erste Arbeit nicht auf Normallösungen, sondern auf den Procentgehalt: deshalb sind die Werthe für die Normallösungen und ihre Multiplen interpolirt und in den meisten Fällen stimmte der interpolirte Werth vortrefflich mit dem von mir direct beobachteten. Bei  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zeigte sich eine geringe Differenz, indem ich für die Normallösung  $k \cdot 10_8 = 536,4$ , anstatt des interpolirten Werthes 541 fand.

Tabelle I.

$\frac{1}{2} \text{CaSO}_4$		$\frac{1}{2} \text{CaCl}_2$	
$m$	$k_{18} \cdot 10^{10}$	$m$	$k_{18} \cdot 10^{10}$
(Wasser)	(1,465)	(Wasser)	(1,603)
0,0001	10,789	0,0001018	10,983
0,0005	51,234	0,0002034	21,686
0,0010	97,714	0,0006079	64,084
0,0050	402,30	0,001009	105,17
0,0100	719,81	0,002016	208,69
0,0100	815,42 }	0,006024	594,35
	für 23,77° }	0,01	964,65
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$		0,05	4341,6
		0,10	8218,0
		0,50	35008
(Wasser)	(1,206)	1,0	63310
0,0001053	8,395	2,0	108300
0,0002083	16,687	3,0	138900
0,0006000	48,108	4,0	158300
0,0009615	76,844	5,0	166600
0,0050	388,68	6,0	164400
0,0100	750,40		

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 38—39. 1879.

$\frac{1}{2} \text{Ca}(\text{NN}_3)_2$		$\frac{1}{2} \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	
<i>m</i>	$k_{18} \cdot 10^{10}$	<i>m</i>	$k_{18} \cdot 10^{10}$
(Wasser)	(1,663)	(Wasser)	(1,345)
0,0001018	11,138	0,0001018	7,387
0,0002034	22,058	0,0002034	14,417
0,0006079	64,499	0,0006079	42,154
0,001009	105,99	0,001009	69,084
0,002016	208,11	0,002016	135,44
0,006024	597,59	0,006024	383,61
0,01	963,3	0,01	616,34
0,05	4266,0	0,05	2596,9
0,10	7948,0	0,10	4663,6
0,50	31711,0	0,50	15972
1,0	53640	1,00	23708
2,0	81800	1,00	28120
3,0	94600	für 26,00°	
4,0	98300		
5,0	94600	2,00	29752
6,0	84500	3,00	27108

$\frac{1}{2} \text{SrCl}_2$		$\frac{1}{2} \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	
(Wasser)	(1,024)	(Wasser)	(1,095)
0,0001018	11,449	0,0001018	10,623
0,0002034	22,564	0,0002034	21,056
0,0006079	65,769	0,0006079	61,852
0,001009	107,90	0,001009	101,37
0,002016	212,05	0,002016	198,74
0,006024	608,34	0,006024	568,26
0,01	986,62	0,01	919,98
0,05	4404,7	0,05	4009
0,10	8492	0,10	7462,8
0,50	35396	0,50	28858
1,0	68890	1,0	47837
2,0	108200	1,0	56820
3,0	138700	für 26,00°	
3,5	149900		
		3,0	80530

$\frac{1}{2} \text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$		$\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	
(Wasser)	(1,222)	(Wasser)	(1,019)
0,0001018	7,837	0,00009990	7,699
0,0002034	15,626	0,0001996	15,373
0,0006079	46,367	0,0005964	45,260
0,001009	76,356	0,0009901	74,266
0,002016	149,02	0,001978	145,84
0,006024	426,97	0,005911	415,84
0,01	687,53	0,009814	670,09
0,05	2936,6	0,05	2939,2
0,10	5328,7	0,10	5390,6
0,50	18920	0,50	19754
1,0	29126	1,0	31169
2,0	36577	1,0	für 26,00°
3,0	34976	2,0	42203





$m$	$k_{18} \cdot 10^{10}$
(Wasser)	(0,997)
0,0001018	11,926
0,0002034	23,368
0,0006079	69,648
0,001009	114,75
0,002016	226,57
0,006024	650,73
0,01	1054,67
0,05	4693,4
0,10	8839,1
0,50	37570
1,00	68783
1,5	95900

Die erste Columne der vorstehenden Tabelle enthält die Gehalte für  $m$  gr-Aeq./Liter, die zweite die beobachteten Leitvermögen vermindert um das des Wassers.

In Tabelle II sind die Aequivalentleitfähigkeiten  $k/m$  auf runde  $m$  interpolirt.

Tabelle II.



$m$	$\frac{k}{m} \cdot 10^8$	$m$	$\frac{k}{m} \cdot 10^8$	$\frac{k}{m} \cdot 10^8$	$\frac{k}{m} \cdot 10^8$
0,0001	1079	0,0001	1078,9	1094,1	725,6
0,0005	1025	0,0002	1066,2	1084,5	708,8
0,001	977,1	0,0006	1054,2	1061,0	693,4
0,005	804,6	0,001	1042,3	1050,5	684,7
0,01	719,8	0,002	1035,2	1032,3	671,8
		0,006	986,7	992,0	636,8
		0,01	964,7	963,3	616,3
		0,05	868,3	853,2	519,4
		0,1	821,8	794,8	466,4
		0,5	700,2	634,2	319,4
		1,0	639	536,4	237,1
		2,0	541	409	148,8
		3,0	463	315	90,4
		4,0	396	246	
		5,0	333	189	
		6,0	274	141	



$\frac{1}{2} \text{SrCl}_2$	$\frac{1}{2} \text{Sr(NO}_3)_2$	$\frac{1}{2} \text{Sr(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$\frac{1}{2} \text{Ba(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$m$	$\frac{k}{m} \cdot 10^8$	$\frac{k}{m} \cdot 10^8$	$\frac{k}{m} \cdot 10^8$	$\frac{k}{m} \cdot 10^8$
0,0001	1124,7	1043,5	769,8	770,7
0,0002	1109,4	1035,2	768,3	770,2
0,0006	1081,9	1014,2	762,7	758,9
0,001	1069,4	1004,7	756,8	750,1
0,002	1051,8	985,8	737,4	737,8
0,006	1009,9	943,3	708,8	703,5
0,01	986,6	920,0	687,5	682,8
0,05	880,9	801,8	587,3	587,8
0,1	849,2	746,3	532,9	539,1
0,5	707,9	577,2	378,4	395,1
1,0	639	478	291,2	311,7
1,5	588			
2,0	541		182,8	211,0
2,5	500			
3,0	462	268,4	116,6	
3,5	428			639

Folgende Zahlen für Strontiumsulfat stellte mir Hr. Kohlrausch zur Verfügung. Eine gesättigte Lösung, welche mit Wasser 1,3 hergestellt wurde, war zweimal filtrirt worden. Dieselbe hatte hierdurch ihr Leitvermögen von dem ursprünglichen Betrage 121,5 auf 127,2 vermehrt, sodass jetzt für das Wasser 7,0 abzurechnen war. Die weitere Verdünnung wurde wieder mit Wasser 1,3 vorgenommen und der Betrag des jeweiligen für die relative Menge des Wassers gebildeten arithmetischen Mittel abgerechnet. Dann ergab sich

$\frac{1}{2} \text{SrSO}_4$		
$m = 0,000157$	$k \cdot 10^{10} = 17,2$	$k/m \cdot 10^8 = 1096$
313	32,8	1048
619	62,2	1005
780	77,1	988
0,001260	120,2	954

Die letzten  $m$  sind so berechnet, als ob  $\text{SrSO}_4$  ebenso leitete wie  $\text{CaSO}_4$ .

#### Graphische Wiedergabe der molecularen Leitfähigkeit.

Bei der graphischen Wiedergabe trug ich die Grösse  $k/m$  als Ordinate und  $m^{1/2}$  als Abscisse auf, wie Hr. F. Kohlrausch<sup>1)</sup> es gethan hat. Bei Verwendung dieser beiden Ausdrücke kann man den Verlauf der Curve für alle möglichen Concentrationen leicht und in kleinem Format zeichnen.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 197. 1885.



In den meisten Fällen ist der Verlauf der Curve, welche die moleculare Leitfähigkeit wiedergibt, ganz regelmässig, und besonders bei den grossen Verdünnungen ist meistens keine Neigung zur Abweichung von dem im allgemeinen geradlinigen Verlauf vorhanden.

Bei  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  wurden drei getrennte Bestimmungen ausgeführt, und in allen diesen begann die Curve bei den schwächsten Lösungen ansteigend, statt sofort abfallend.<sup>1)</sup> Bei einer Versuchsreihe wurde die Verdünnung bis zum Gehalt  $m=0,00001$  getrieben und bei diesem Punkte der Werth erreicht:

$$\frac{k}{m} \cdot 10^8 = 782.$$

Dieser Richtungswechsel der Curve bei den Lösungen äusserster Verdünnung ist charakteristisch für freie Säuren oder Basen; weshalb er aber bei  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  auch auftritt, obgleich er sonst bei keinem Salze beobachtet wurde, dafür weiss ich keinen Grund. Das Salz roch beinahe nicht nach Essigsäure. Möglicherweise wird ein gründlicheres Studium der Acetate dazu führen, die Ursache für dieses eigenthümliche Verhalten zu ermitteln.

Die Curve für  $\text{CaSO}_4$  stimmt nahe mit dem Verlaufe der Curven für  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$ , welche Hr. Kohlrausch<sup>2)</sup> bestimmt hat, überein.  $\text{SrSO}_4$  fällt merklich mit  $\text{CaSO}_4$  zusammen.

#### Temperaturcoefficient.

Die folgende Tabelle enthält die zwischen 18 und 26° bestimmten Temperaturcoefficienten der Normallösungen, für  $\text{CaSO}_4$  für  $m = 0,01$ .

Die Zahlen für  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{SrCl}_2$  stammen von Kohlrausch (l. c.).

Tabelle III.

Salz	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Salz	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
$\text{CaSO}_4$	0,023	$\text{SrCl}_2$	0,0212
$\text{CaCl}_2$	0,0213	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,0224
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,0219	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0,022
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0,023	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,0209

1) Bei Loeb u. Nernst (Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 959. 1888) krümmt sich die Curve bei 0,001 ebenfalls.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 196. 1885.

**Vergleichung des optischen Telephons mit dem akustischen.**

Bevor ich die vorstehende Arbeit in Angriff nahm, machte mich Hr. Kohlrausch auf den Aufsatz von M. Wien<sup>1)</sup> aufmerksam, der die Verwendung eines sogenannten optischen Telephons an Stelle des akustischen bei Widerstandsmessungen behandelte. Infolgedessen habe ich der Vergleichung der beiden Instrumente einige Zeit gewidmet.

Das optische Telephon, das ich mir construirte, war, ähnlich wie dasjenige von Wien, folgendermaassen eingerichtet. Vor dem Pol eines gewöhnlichen Telephonmagnets wurde eine Feder angebracht, die an einem Ende befestigt war und am anderen, freischwingenden, einen kleinen Spiegel trug. Der Magnet konnte mit Hülfe einer Schraube in die geeignetste Entfernung von der Feder gebracht werden. Die Feder selbst war mit einer Schraube so in Verbindung, dass der freischwingende Theil beliebig verlängert oder verkürzt werden konnte.

Am Inductionsapparat wurde eine Unterbrecherfeder von der gleichen Grösse wie die Feder am Telephon angebracht und mit Hülfe der Schraubeneinstellung an der letzteren konnten beide Federn auf die gleiche Schwingungszahl gestimmt werden. Durch Messung der Schwingungen mit einer berussten Walze wurde diese Einstellung von Zeit zu Zeit controllirt.

Späterhin verwendete ich, so wie Wien, als Unterbrecherfeder am Inductionsapparat einen gespannten Draht, dessen Länge durch bewegliche Stege verändert werden konnte.

In einer Entfernung von ungefähr 2 m stellte ich vor dem optischen Telephon einen kreisförmig gebogenen, durch eine Gasflamme zum Glühen erhitzten Platindraht auf. Dieser helle Kreis wurde vom Spiegel in ein Fernrohr mit einem Ocularmikrometer reflectirt.

Wurde nun ein Wechselstrom durch die Spule des Magnets geschickt, so gerieth die Feder in Schwingungen und man erblickte im Fernrohr einen Lichtstreifen. Durch Verschieben des Contacts am Brückendraht wurde dieser Lichtstreifen länger oder kürzer.

In den Fällen, wo man im akustischen Telephon ein gutes Minimum bekommt, wie z. B. mit gewöhnlichen Metall-

1) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 593. 1891.

widerständen, erscheint im optischen statt des Lichtstreifens ein einfacher Kreis, der sich aber bei der geringsten Verschiebung des Brückencontacts in zwei durch einen Lichtstreifen verbundene Kreise auflöst. Die Nullstellung ist durch die Coincidenz der beiden Kreise bestimmt.

Wenn aber im akustischen Telephon nur ein schlechtes Minimum zu erreichen war und also der Ton nie ganz zum Verschwinden kam, so musste die Nullstellung im optischen Telephon bestimmt werden durch Verschieben des Brückencontacts, bis der Lichtstreifen an dem Ocularmikrometer die geringste Länge zeigte.

Es ist mir allerdings nur gelungen, das optische Telephon zu einer regelmässigen Bewegung zu bringen, wenn ich eine Schwingungszahl von höchstens 50 bis 60 in der Secunde brauchte.

Die nachstehende Tabelle enthält die Brückenablesungen, die unmittelbar nacheinander an den beiden Telephonen bei der Vergleichung von Widerständen von etwa 100 Ohm gemacht wurden.

Es gab also das optische und das akustische Telephon merklich dieselben Resultate. In der ersten Reihe wurden Metallwiderstände verglichen, in den übrigen dreien metallische mit Flüssigkeitswiderständen; da die letzteren sich nicht in einem Wasserbade befanden, haben die Ablesungen einen Gang.

Tabelle IV.

Minimum: gut		gut	
Opt.	Akust.	Opt.	Akust.
491,0	491,1	525,3	525,4
491,0	491,0	525,4	525,4
491,0	491,0	526,0	525,9
491,1	491,0	526,1	526,1
491,0	491,0	526,6	526,5
schlecht		mässig	
559,0	559,2	482,0	481,9
558,4	558,4	481,8	481,8
558,1	558,0	481,0	480,9
556,6	556,7	480,0	480,0
		479,0	479,0
		474,0	474,0
		474,0	473,9

**Destillation des Wassers durch gläserne Kühler.**

Destillation mit Verwendung von gläsernen Kühlern hat bei früheren Untersuchungen immer ein schlechtes Wasser geliefert. Da man jetzt besser gelernt hat, gute und schlechte Gläser zu unterscheiden, so habe ich auf Anrathen von Prof. Kohlrausch eine Anzahl von Versuchen unternommen, um zu entscheiden, ob nicht bei sorgfältiger Ausführung und bei Benutzung eines guten Glases auch auf diese Weise brauchbares Wasser zu erhalten sei.

Der verwendete Destillationsapparat bestand aus einer Flasche von 6 l Inhalt mit verhältnissmässig langem Halse, der mit Hülfe eines paraffinirten Korkes mit dem Kühlrohr verbunden war. Dieses Rohr hatte eine Länge von 75 cm und einen Durchmesser von 12 mm. Ueber sein unteres Ende war ein zweites Rohr gesteckt, das weiterhin auf eine geringe lichte Weite ausgezogen und abwärts gebogen war, sodass es leicht in die Vorlage eingeführt werden konnte. Der Zwischenraum zwischen den beiden Rohren war mit Paraffin ausgegossen.

Die Kochflasche mit der Heizflamme wurde unter einem Abzug aufgestellt. Das Kühlrohr ragte so weit ins Zimmer hinein, dass alle Gefahr der Berührung des Destillates mit Kohlendioxyd ausgeschlossen war.

Bei den ersten Versuchen verwendete ich ein Glasrohr, das schon manche Jahre als Kühlrohr gedient hatte. Die Zusammensetzung des Glases ist mir unbekannt.

Zur Destillation verwendete ich Wasser, welches eine Leitfähigkeit von ca.  $8 \cdot 10^{-10}$  hatte. Es dauerte gewöhnlich eine Stunde, bis das Wasser zu sieden anfang.

Bei allen Versuchen waren die ersten Destillate schlechter als das ursprüngliche Wasser, obschon der Kühler vor der Operation gut ausgespült wurde. Nach ca. 15 Minuten erreichte die Leitfähigkeit denselben Werth wie beim ursprünglichen Wasser, und von da an nahm sie fortwährend langsam ab, bis ungefähr ein Drittel des Wassers übergegangen war, wo die Leitfähigkeit den Werth  $k \cdot 10^{10} = 0,88$  zeigte, den sie bei der weiteren Destillation behielt.

Da dieser Versuch so vorzügliche Resultate ergeben hatte, so prüfte ich ebenso einen Kühler, den ich aus einem Glas-



rohr herstellte, das frisch aus der Gehlberger Glashütte von Schilling kam.

Die folgende Tabelle enthält die Angaben der Zeit seit dem Beginne des Siedens, und die diesen entsprechenden Werthe der Leitfähigkeit. Die Zahlen 7,8, 2,3 und 2,0 sind die Leitvermögen des Wassers, von welchem abdestillirt wurde.

Tabelle V.

7,8		2,3		2,0	
Zeit	$k_{18} \cdot 10^{10}$	Zeit	$k_{18} \cdot 10^{10}$	Zeit	$k_{18} \cdot 10^{10}$
0 min	8,2	0 min	3,1	0 min	2,6
10	5,0	10	2,7	15	1,9
20	3,9	45	1,6	35	1,4
35	2,9	1 <sup>h</sup> 10	1,58	50	1,1
45	2,6	1 <sup>h</sup> 30	1,30	1 <sup>h</sup> 20	1,05
1 <sup>h</sup> 05	1,8	1 <sup>h</sup> 50	1,15	1 <sup>h</sup> 45	0,89
1 <sup>h</sup> 20	1,4	2 <sup>h</sup> 10	1,00	2 <sup>h</sup> 00	0,82
1 <sup>h</sup> 45	1,4	2 <sup>h</sup> 25	0,89	2 <sup>h</sup> 30	0,72
2 <sup>h</sup> 00	1,35			3 <sup>h</sup> 30	0,69
2 <sup>h</sup> 20	1,27			4 <sup>h</sup> 00	0,65

Von dem Zeitpunkte ab, wo die Leitfähigkeit ihren tiefsten Werth erreicht hatte, blieb sie constant, bis nahezu alles Wasser überdestillirt war, selbst in einem Falle, wo ich die Destillation so lange fortsetzte, bis nur noch ca. 200 ccm im Kolben zurückblieben.

Man sieht also, dass *gute Gläser* als Kühler, nachdem sie einige Zeit durch die Destillation ausgewässert worden sind, *sehr gutes Wasser zu liefern vermögen*.

## 7. Ueber die Polarisation an festen Niederschlägen zwischen Electrolyten; von P. Springmann.

(Inaugural-Dissertation, Greifswald 1892, für die Annalen bearbeitet von dem Verfasser.)

1. Wenn man durch zwei verschiedenartige Flüssigkeiten, die voneinander durch poröse Scheidewände wie Pergamentpapier oder Thon getrennt sind, einen electricischen Strom schickt, so tritt eine Abnahme der Stromstärke ein, und es entsteht eine electromotorische Gegenkraft. Letztere nimmt besonders dann höhere Werthe an, wenn die beiden Flüssigkeiten miteinander einen Niederschlag geben, welcher sich in den Poren der Scheidewand festsetzen und so eine Niederschlagsmembran bilden kann. Die in neuerer Zeit über diese Erscheinung veröffentlichten Arbeiten von Ostwald<sup>1)</sup>, Tammann<sup>2)</sup>, Oberbeck<sup>3)</sup> veranlassten mich, den Vorgang an einer Anzahl von Niederschlagsmembranen zu untersuchen, indem es mir ebenso interessant wie wichtig zu sein schien, den *Einfluss der Stromstärke, der Concentration unter Berücksichtigung des Einflusses der Stromstärke, den Einfluss der Temperatur und der Wandbeschaffenheit ins Auge zu fassen.*

2. Der Erörterung der eigentlichen Versuche möchte ich eine Beschreibung meiner Versuchsanordnung voranschicken.

Ich benutzte Glasröhren, die unten durch Pergamentpapier oder Gyps verschlossen waren, wie auch Thonzellen. Ein Becherglas, welches mit der einen Flüssigkeit gefüllt ist, umschliesst auch die beiden die andere Flüssigkeit enthaltenden Glasröhren, welche gewöhnlich die Electroden enthielten, die aus Zink oder Kupfer, in einigen Versuchen aus Silber bestanden. Durch einen Zweigstrom des primären Stromes wurde die Stärke des letzteren bestimmt. Die in dem secundären Stromkreis entstehende electromotorische Kraft wurde

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**. p. 71. 1890.

2) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**. p. 237. 1890.

3) A. Oberbeck, Wied. Ann. **42**. p. 194–204. 1891

durch einen Zweigstrom von 3 Daniell compensirt. Neben dieser Kette war ein Widerstand von 3000 Siemens-Einheiten eingeschaltet. In dem Widerstandskasten, welcher die Zweigleitung bildete, wurde der Widerstand so regulirt, dass am Spiegelgalvanometer noch ein kleiner Ausschlag von ein bis zwei Scalentheilen im Sinne der zu messenden Polarisationskraft entstand. Die electromotorische Kraft der Polarisation, welche durch schnelles Umlegen einer Wippe gemessen wurde, konnte mit Hülfe eines Clarkelementes in Volt umgerechnet werden, indem die Polarisationszelle durch das Clarkelement ersetzt und durch die 3 Daniell compensirt wurden. Dies geschah bei Beginn und Schluss einer kleinen Zahl von Versuchen, sodass der während der Versuche stattfindenden Veränderung des Compensationsstromes Rechnung getragen werden konnte. Das benutzte, im hiesigen physikalischen Institut verfertigte Clarkelement wurde von Zeit zu Zeit mit einem Normalelement der Physikalisch-technischen Reichsanstalt verglichen und als constant befunden.

In den Tabellen bedeutet  $t$  die Zeit in Minuten von der Schliessung des polarisirenden Stromes an gerechnet,  $i$  die Stärke des primären Stromes in Milliampère,  $p$  die beobachteten Werthe der electromotorischen Kraft der Polarisation in Volt. Die verwendeten Flüssigkeiten sind, wenn es zur Unterscheidung erforderlich war, durch ihre Anfangsbuchstaben bezeichnet, die nebenstehende Zahl bedeutet das specifische Gewicht der Flüssigkeit.

3. G. Wiedemann<sup>1)</sup> hat aus älteren Versuchen eine Anzahl von Flüssigkeiten zusammengestellt, welche miteinander feste Niederschläge geben, die durch den electrischen Strom verändert werden. Welche von derartigen Combinationen Polarisation geben, ist noch nicht vollständig untersucht worden. Nach M. Traube<sup>2)</sup> gibt es ausser der Ferrocyan kupfer- und Ferrocyanzinkmembran noch zahlreiche Niederschläge, welche Membranform annehmen. Bei meinen Versuchen habe ich Combinationen benutzt, deren Niederschläge theils undurch-

1) G. Wiedemann, *Lehre von der Electricität*. 2. p. 597.

2) B. Reichert und E. du Bois-Reymond, *Archiv für Anatomie und Physiologie*. p. 124. 1867.

lässig, theils durchlässig sind, um daraus vielleicht ersehen zu können, ob und in welchem Umfange dadurch der Einfluss der Stromdichte und Concentration verändert wird.

Combinationen von Ferro- und Ferricyankalium mit allen löslichen Kupfer- und Zinksalzen geben Polarisation, desgleichen die löslichen Bleisalze zwischen den Sulfaten von Kupfer und Zink. Auch Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum mit Zinksulfat geben eine allerdings etwas schwächere Polarisation, während die Polarisation der Carbonate und Hydroxyde der Alkalien mit Kupfer- oder Zinksalzen gering ist. Grössere Werthe nimmt die Polarisation bei der Combination von Silbernitrat mit Kupfer- oder Zinkchlorid an und behält den gleichen Werth, wenn umgekehrt Kupfer- oder Zinkchlorid oder Kochsalz zwischen Silbernitratlösung genommen wird. Etwas schwächere Polarisation geben Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium mit Silbernitrat. Zu Beginn meiner Untersuchungen habe ich einige von Oberbeck<sup>1)</sup> angestellte Versuche, namentlich diejenigen, mit dem Ferro- und Ferricyankalium, wiederholt und dieselben Resultate gefunden.

4. Zu der Beschreibung der eigentlichen Versuche übergehend, möge zunächst der Einfluss der Stromstärke oder Stromdichte erörtert werden. Bei den Versuchen mit Bleinitrat und Kupfersulfat ist, wie die nachstehende Tabelle zeigt, das Steigen der Stromstärke bei höheren Werthen der Polarisation auffallend.

Es wird genügen, in der Tabelle nur die 1., 5., 10. Minute anzugeben.

Tabelle 1.  
Bleinitrat (1,316) — Kupfersulfat (1,206).

<i>t</i>	0	1	5	10	0	1	5	10
<i>p</i>	—	0,109	0,210	0,261	—	1,738	1,964	2,020
<i>i</i>	12,5	8,1	2,5	1,6	21,4	33,1	33,8	34,1

Gewöhnlich sinkt die Stromstärke anfangs ziemlich bedeutend; der unter  $t = 0$  gegebene Werth ist nur ein kleiner Theil von der anfänglichen Stromstärke, konnte jedoch nicht früher be-

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 42. p. 194. 1891.

stimmt werden, da die Magnetnadel erst nach einigen Secunden eine einigermaassen beobachtbare Gleichgewichtslage einnahm. In der zweiten Reihe obiger Tabelle steigt die Stromstärke sofort von dem Beginn des Versuches an. Während des Versuches ist deutlich sichtbar, wie sich die Kathodenmembran mit Bleisulfat und Blei überzieht. Auch fand Gasentwicklung statt und ist dabei zu beachten, worauf ich noch später zurückkommen werde, dass eben mit dem sichtbaren Beginn derselben die besonders hohen Werthe der Polarisation eintraten. Die erste Reihe zeigt, dass die Stromstärke einen unteren Grenzwert hat, unter welchem die Polarisation schwach oder so gut wie nicht vorhanden ist. Die von Oberbeck angegebene Begründung der hohen Werthe sowohl der Polarisation als der Stromstärke wurde bei genauer Beobachtung als höchst wahrscheinlich befunden, der ersteren durch eine mit Wasserstoff bedeckte Bleischicht, der letzteren durch das Eindringen des metallischen Bleies. Es war deutlich zu beobachten, wie das metallische Blei die ganze Papiermembran durchsetzte und schliesslich sogar in directe Berührung mit dem Kupfersulfat in der Röhre trat, wodurch die Stromstärke einen Werth annahm, der in dem betreffenden Versuche nicht mehr beobachtet werden konnte. Die von Zeit zu Zeit von der Membran sich ablösenden und zu Boden fallenden Metalltheilchen verursachten ein mehr oder minder heftiges Schwanken der Magnetnadel, indem durch das Ablösen für einen Augenblick die Strombahn verschlechtert wurde.

Das Bleiacetat verhält sich ähnlich wie das Bleinitrat gegen Kupfersulfat. Die Polarisation erreicht in gleicher Zeit nicht ganz dieselben Werthe, wie bei dem Bleinitrat. Auch hier zeigt sich die Erscheinung, dass die Polarisation nicht unterhalb einer gewissen Stromstärke eintritt. Ist diese Stromstärke vorhanden, so tritt gerade beim Bleiacetat die Polarisation plötzlich ein, um dann langsam ihrem Maximum von ungefähr 2 Volt zuzustreben.

Die Ersetzung des Kupfersulfats durch Zinksulfat lieferte dieselben Resultate.

Um bei den Sulfaten des Caliciums, Strontiums und Bariums merkliche Werthe der Polarisation zu erhalten, mussten erheblich grössere Stromstärken vorhanden sein. Da diese

drei Salze sich nicht wesentlich hinsichtlich der Höhe der Polarisationswerthe unterscheiden, so mag nur eine Tabelle vom Strontium angeführt werden.

Tabelle 2.  
Chlorstrontium (1,094) — Zinksulfat (1,095).

$i$	0	1	5	10	0	1	5	10
$p$	—	0,076	0,286	0,304	—	0,006	0,022	0,024
$i$	45,1	20,2	10,6	6,8	2,2	1,9	1,2	1,0

Die Stromstärke nimmt ab. Die Polarisation tritt bei geringer Stromstärke nicht ein.

Durch die Combinationen von Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat oder Kalilauge zwischen Zinkvitriollösungen einen Einfluss der Stromstärke erkennen zu wollen, gelang nicht. In diesen Versuchen blieben die Werthe der Polarisation sehr gering. Selbst sehr hohe Werthe der Stromstärke führten keine grösseren Werthe herbei, sodass die Annahme, dass hier der mehrmals erwähnte Grenzwert der Stromstärke sehr hoch liegen könnte, sich nicht bestätigte.

Bemerkenswerther sind die Versuche von Silbernitrat zwischen Zinkchloridlösungen.

Tabelle 3.  
Silbernitrat (1,060) — Zinkchlorid (1,061).

$i$	0	1	5	10
$p$	—	0,228	0,266	0,266
$i$	39,7	30,9	22,4	17,3

Zunächst mag bemerkt werden, dass die Polarisation von Silbernitrat mit Zinkchlorid — wie schon Oberbeck bemerkte — sich von den übrigen Versuchen dadurch unterscheidet, dass ihre Richtung diejenige des Hauptstromes ist. Dann zeichnen sich alle Versuche dadurch aus, dass eine bestimmte Höhe der Polarisation sehr bald erreicht wird und nicht überschritten werden kann, gleichviel, welche Stromstärke benutzt wird. Diese Erscheinungen bleiben genau dieselben, wenn Zinkchlorid oder Kochsalz zwischen Silbernitratlösung genommen wird. Dabei wurde zunächst festgestellt, dass die

Silberelectroden in Silbernitrat so schwach polarisirt werden, dass diese Polarisation unberücksichtigt gelassen werden kann.

Die Combinationen von Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium zwischen Silbernitratlösungen zeigen gleichfalls den Einfluss der Stromstärke.

Tabelle 4.

Chlorkalium (1,036) — Silbernitrat (1,036).

$l$	0	1	5	10	0	1	5	10
$p$	—	0,017	0,021	0,025	—	0,025	0,032	0,077
$i$	9,5	9,8	9,9	10,1	31,4	32,9	37,5	48,2

Bromkalium (1,036) — Silbernitrat (1,036).

$p$	—	0,003	0,036	0,093	—	0,009	0,288	0,411
$i$	7,9	8,2	8,2	8,3	18,9	17,7	18,0	18,0

Jodkalium (0,036) — Silbernitrat (1,036).

$p$	—	0,005	0,047	0,094	—	0,045	0,291	0,462
$i$	6,4	6,7	6,7	6,7	18,3	17,4	17,7	18,3

Die Reihen lassen zunächst wieder erkennen, dass unterhalb einer bestimmten Stromstärke die Polarisation unbedeutend ist. Letztere nimmt beim Chlorkalium auch bei grösseren Stromstärken nicht hohe Werthe an, etwas höhere beim Bromkalium und noch höhere beim Jodkalium, doch jedenfalls unter  $\frac{1}{2}$  Volt. Grössere Werthe als  $\frac{1}{2}$  Volt vermochten selbst bedeutendere Stromstärken nicht hervorzubringen. Die Stromstärke nimmt bei diesen Versuchen stets zu.

Fassen wir zusammen, welchen Einfluss die Stromstärke bez. Stromdichte auf den Verlauf der Polarisation hat, so lässt sich Folgendes sagen: Unterhalb einer bestimmten, von der Natur der Electrolyse abhängigen Grenze der Stromdichte tritt geringe oder gar keine Polarisation ein. Diese Grenze liegt um so niedriger, je grössere Werthe der Polarisation die betreffende Combination im weiteren Verlauf zu liefern vermag. Bei niedriger Stromstärke kann in Combinationen, in denen ein Steigen der Stromstärke stattfindet, diese Grenze nach einiger Zeit erreicht werden. Die höheren Werthe der Polarisation treten sofort mit Erreichung dieser Grenze ein, bei den Niederschlägen von Bleisulfat sogar plötzlich. Ueber eine obere Grenze kann die Polarisation nicht steigen, gleichviel, wie sehr



die Stromstärke sich erhöht. Diese obere Grenze ist nur abhängig von den benutzten Niederschläger.

Am Schlusse der Betrachtung des Einflusses der Stromdichte werde noch eine bemerkenswerthe Erscheinung erwähnt. Dieselbe trat in allen vorhergehenden Versuchen ein. Deshalb wird ein Beispiel genügen:

Tabelle 5.

Chlorbarium (1,093) — Zinksulfat (1,298).

<i>t</i>	0	1	5	9	10	20	21
<i>p</i>	—	0,188	0,451	0,516	0,284	0,093	0,476
<i>i</i>	11,1	11,1	12,6	12,6	—	—	—

In dieser Reihe wurde der die Polarisation erzeugende Strom nach der 9. Minute unterbrochen, worauf natürlich die Polarisation bis zu einem äusserst geringen Werthe abnahm. In der 20. Minute wurde der Strom wieder durchgeschickt, und die Polarisation nahm sofort nahezu den Werth an, den sie vorher als Maximum erreicht hatte. Im weiteren Verlauf verhielt sich dann die Polarisation genau so wie vorher. Diese Unterbrechung konnte zu jeder beliebigen Zeit vorgenommen werden; bei erneutem Schliessen war das Resultat stets dasselbe, auch unabhängig davon, welche Stromstärke in dem Versuche vorhanden war.

5. *Der Einfluss der Concentration* lässt sich ebenso deutlich erkennen, wie derjenige der Stromstärke. Es mögen nur einige Reihen angeführt werden.

Tabelle 6.

Bleinitrat — Kupfernitrat.

B: 1,316 K: 1,206

<i>t</i>	0	1	2	3	4	5	10
<i>p</i>	—	1,738	1,903	1,944	1,954	1,964	2,020
<i>i</i>	21,4	33,1	33,8	34,3	34,0	33,8	34,1

B: 1,060 K: 1,059

<i>p</i>	—	0,109	0,160	0,709	1,348	1,655	1,983
<i>i</i>	28,4	10,8	9,4	10,4	15,7	19,6	43,1

In der ersten Reihe, welche die grössere Concentration aufweist, beginnt, da auch die mehrmals erwähnte untere

Grenze der Stromstärke überschritten ist, die Polarisation sofort. Dagegen tritt in der zweiten Reihe, der schwächeren Concentration, die Polarisation erst in der 3. Minute ein. Das Bleiacetat an der Stelle des Nitrats gab dieselben Resultate. Ebenso wurde in allen übrigen Combinationen, die bei der Beschreibung des Einflusses der Stromstärke angeführt sind, beobachtet, dass die höhere Concentration der Entwicklung der Polarisation förderlich ist. Jedoch ist dieser Einfluss nicht derart, dass die Polarisation etwa bis zum gesättigten Zustand der Salzlösung fortwährend zunimmt. Eine mittlere Concentration gibt den höchsten Werth, den die betreffende Combination überhaupt geben kann. Dieser Werth steigt nicht mehr bei wachsender Concentration, nimmt aber bei schwächerer Concentration bis zum salzfreien Zustand der Flüssigkeit ab.

6. Bei der Entwicklung der Polarisation ist *die Temperatur* ein wichtiger Factor. In den über das Verhalten der Polarisation bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuchen wurde folgende Anordnung benutzt: Das Blutlaugensalz enthaltende Becherglas stand in einem Wasserbad, unter dem die Flamme vor Beginn des Versuches zur Verhütung von Erschütterungen entfernt wurde. Das Kupfersulfat wurde ebenfalls vorher erwärmt, desgleichen die Glasröhren mit den Papiermembranen. In der Tabelle ist unter *T* die Temperatur nach Celsiusgraden angegeben. Die bei jeder Temperatur angegebenen Versuche mit geringer Stromstärke zeigen, dass für höhere Temperatur die zum Eintritt der Polarisation erforderliche Grenze der Stromstärke höher ist, als bei niedrigerer Temperatur. Die Versuche mit grösserer Stromstärke zeigen, dass, trotzdem die Stromstärken mit höherer Temperatur bedeutend grösser sind, dennoch die Werthe der Polarisation höher liegen, je niedriger die Temperatur ist. Jeder einzelne Versuch verläuft, wie die graphische Darstellung auch zeigen würde, durchaus regelmässig; die Curven liegen aber um so höher, je niedriger die Temperatur.

Diese Erscheinung wurde in mehreren anderen Versuchen bestätigt gefunden. Als ein zweites noch vervollständigendes Beispiel möge der Versuch mit Bleinitrat und Zinksulfat angeführt werden, welcher auch bei einer Temperatur von 1—2° C. angestellt wurde. Die niedrige Temperatur wurde

dadurch erzeugt, dass das Becherglas ringsum von Eis umgeben und vor dem Versuche auch der Zinkvitriol auf diese Weise auf eine gleiche Temperatur gebracht wurde.

Tabelle 7.

Kaliumferrocyanid (1,100) — Kupfersulfat (1,100).

$t$	0	1	5	10	0	1	5	10
$p$	—	0,201	0,333	0,418	—	0,733	0,928	0,979
$i$	1,8	1,5	1,5	1,5	20,1	9,4	7,0	6,1
$T$	15° C.	—	15°	15°	15,2°	—	15,2°	15,2°
$p$	—	0,019	0,035	0,063	—	0,890	0,897	0,909
$i$	2,1	1,8	1,8	1,8	46,6	20,7	16,1	14,6
$T$	51°	—	50,5°	50°	52,5°	—	51,8	50°
$p$	—	0,091	0,102	0,228	—	0,712	0,769	0,851
$i$	7,6	7,6	7,6	7,6	82,8	52,3	43,2	33,7
$T$	88°	—	85°	80°	87°	—	85°	82°

Tabelle 8.

Bleinitrat (1,308) — Zinksulfat (1,307).

$t$	0	1	5	10	0	1	5	10
$p$	—	1,718	2,100	2,171	—	1,817	2,201	2,244
$i$	7,0	5,5	5,8	5,8	32,0	42,6	76,4	81,3
$T$	1,3°	—	1,3°	1,3°	2°	—	2°	2°
$p$	—	1,593	1,921	2,052	—	1,968	2,116	2,169
$i$	7,0	6,1	6,1	6,1	45,7	152,2	—	—
$T$	19°	—	19°	19°	19°	19°	—	19°
$p$	—	0,106	0,270	0,390	—	20,312	1,700	1,883
$i$	7,0	6,7	5,5	5,0	56,3	9,2	140,0	161,1
$T$	55°	—	53°	51°	51°	—	49°	48°
$p$	—	0,028	0,039	0,056	—	0,106	0,162	0,321
$i$	2,4	2,4	2,4	2,4	70,0	24,3	11,0	8,7
$T$	96,5°	—	96°	94°	95°	—	94°	93,5°

Diese Reihe zeigt das Verhalten der Polarisisation bei vier verschiedenen Temperaturen. In der höchsten Temperatur konnte weder bei geringer noch bei hoher Stromstärke eine wesentliche Polarisisation hervorgebracht werden. Bei ungefähr 50° C. war die für gewöhnliche Temperatur erforderliche Grenze der Stromstärke nicht hinreichend; erst eine besonders grosse Stromstärke brachte die hohen Werthe der Polarisation hervor, welche bei einer Temperatur von 19° schon bei geringer

Stromstärke entstand. Bei 2° brachte eine geringere Stromstärke schon die höchsten Werthe hervor, und eine grössere Stromstärke erzeugte eine Polarisation, welche bei etwa 19° nicht zu Stande kam trotz bedeutend höherer Werthe der Stromstärke. Demnach kann geschlossen werden, dass niedrigere Temperatur die Entstehung der Polarisation begünstigt.

7. Die bisherigen Resultate wurden bestätigt, wenn die Glasröhren durch Thonzellen ersetzt wurden. Wenn diejenige Glasröhre, in welcher die Grenzschicht durch die Electrolyse nicht verstärkt wird, wie z. B. die Anodenmembran bei den Bleisalzen, durch eine Thonzelle ersetzt wurde, so machte sich überhaupt kein Unterschied bemerkbar. Die Thonzelle ist, da der Versuch mit Bleinitrat und Zinksulfat, beide Lösungen vom specifischen Gewicht 1,125 angestellt wurde, als Träger der in der Kathode entstehenden Niederschlagsschicht benutzt worden. Anfänglich schien sich die Polarisation nicht entwickeln zu wollen, trotzdem die Stromstärke ungefähr 150 Millampère betrug. Erst nach 15 Minuten trat die Polarisation ein und stieg bis zu 1,773 Volt in der 40. Minute, wobei die Stromstärke ungefähr auf das Doppelte des anfänglichen Werthes gestiegen war. Ganz entsprechend den früheren Versuchen wurde beobachtet, dass sich die Polarisation gleichzeitig mit der Entstehung von Gasblasen entwickelte. Auch Metallabscheidung trat ein, und hierbei ist besonders zu bemerken, dass sich der metallische Bleiniederschlag an der äusseren Fläche der Thonzelle in schiefer Richtung von unten nach oben hinzog, und zwar nur an derjenigen Seite, welche der Anodenmembran nahe war: die der Glasröhre nächste Stelle war am dichtesten mit dem Bleiniederschlag bedeckt.

Die Annahme, dass vielleicht durch Verwendung stärkerer Ströme höhere Werthe der Polarisation erhalten werden könnten, bestätigte sich nicht.

Nachdem ich obige Resultate bei derselben Versuchsanordnung erhalten hatte, schien es mir interessant zu untersuchen, ob die Resultate sich bestätigen, wenn die Versuchsanordnung verändert wurde.

Eine Thonzelle stand in einem mit Zinksulfatlösung gefüllten Becherglase. Ein grösserer Zinkcylinder diente als Anode. Die Thonzelle war mit Bleinitratlösung gefüllt und

enthielt im Innern noch eine kleinere Thonzelle, in welchem sich Zinkvitriol und die zweite Zinkelectrode (Kathode) befanden. Durch das System wurde ein Strom von 20 Groveelementen geschickt. Die Stromstärke wurde nicht, wie bisher, mit Hülfe eines Zweigstromes, sondern direct durch ein in den Hauptstrom geschaltetes Ampèremeter von Carpentier bestimmt, weshalb in dieser Tabelle unter  $i$  Ampère zu verstehen sind.

Tabelle 9.

Bleinitrat (1,125) — Zinkvitriol (1,125).

$t$	0	1	5	10	20	30	40	50	60	120
$p$	—	0,081	0,378	0,636	0,748	0,876	0,978	1,032	1,090	1,125
$i$	2,7	2,5	1,5	1,1	0,65	0,5	0,4	0,36	0,32	0,25

Die Tabelle zeigt, dass die Polarisation sich durchaus regelmässig entwickelt, aber äusserst langsam. Nach 120 Min. war noch nicht der Werth erreicht, der bei entsprechender Stromstärke unter Anwendung von Papiermembranen nach etwa 10 Minuten erhalten worden wäre.

Als die äussere grosse Zinkelectrode Kathode war, war das Resultat ungefähr das gleiche.

Bemerkenswerth ist an dem angeführten Versuche noch, dass die Polarisation nach Unterbrechung des Hauptstromes einen Werth von 0,301 zeigte. Als nach 30 Minuten der Strom wieder geschlossen wurde, nahm die Polarisation sofort einen hohen Werth, nämlich 1,008 an, eine Erscheinung, die sich auch früher in den Versuchen mit Glasröhren gezeigt hat. Diese Beobachtung veranlasste dazu, die als Kathode benutzte Thonzelle zwischen Bleinitrat mit Bleielectroden auf Polarisation hin zu untersuchen, ergab aber nur geringe Resultate zwischen 0,005 und 0,01 Volt.

Wie bereits nachgewiesen wurde, dass statt des Pergamentpapiers Thonzellen als Träger der Niederschlagsmembran verwandt werden können, so haben die Versuche gezeigt, dass dies auch für Gyps zutrifft.

Tabelle 10.

Bleiacetat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

<i>t</i>	0	1	5	10	20	40	60
<i>p</i>	—	1,760	2,138	2,140	2,144	2,148	2,158
<i>i</i>	22,5	22,2	22,2	22,2	21,9	21,9	21,3

<i>t</i>	61	90	91	180	181	300
<i>p</i>	1,844	1,766	1,634	1,527	1,365	0,913

Die Glasröhren hatten einen Durchmesser von 2,3 cm, die Gypsschicht war ungefähr 0,2 cm dick und wurde 18 Stunden nach ihrer Anfertigung benutzt. Die Tabelle zeigt, dass die Stromstärke sich ebenso verhält, wie bei den früheren Versuchen mit essigsaurem Blei beobachtet worden war, sie nimmt langsam ab. Die Polarisation beginnt sofort mit dem hohen Werth; die dabei beobachtete Gasentwicklung entspricht ebenfalls dem früher Gesagten. Ungefähr nach 5 Minuten ist die Polarisation bereits ihrem Grenzwerthe nahe; nach einer Stunde hat dieselbe unbedeutend zugenommen. Die Polarisation ist jetzt im Vergleich zu den bei der Benutzung von Papiermembranen beobachteten Werthen grösser. Als nach einer Stunde der erzeugende Strom unterbrochen wurde, behielt die Polarisation nach einer Minute noch einen ziemlich hohen Werth, der auch nach einer weiteren halben Stunde wenig geringer wurde. Als dann die Polarisation absichtlich nicht vollständig compensirt wurde, sondern nur der in der 91. Minute angegebene Werth, sodass also ein schwacher Strom durch das System ging, hielt sich die electromotorische Kraft der Polarisation sehr gut, da nach weiteren  $1\frac{1}{2}$  Stunden nur eine geringe Abnahme eintrat. In der 180. Minute steht der vollständig compensirte wirkliche Werth. Dieser wurde wieder absichtlich verringert durch geringere Compensation, sodass wieder ein schwacher Strom durch das System ging. Nach 5 Stunden war noch ein ziemlich hoher Werth vorhanden, sodass man schliessen kann, dass die electromotorische Gegenkraft der Polarisation sich in der Gypsschicht gut hält.

Entsprechendes wurde bei dem Bleinitrat beobachtet. Aus diesen Versuchen möge ein Beispiel angeführt werden.

Tabelle 11.

Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

<i>t</i>	0	1	10	20	30	40	50	60
<i>p</i>	—	2,077	2,152	2,161	2,165	2,166	2,166	2,166
<i>i</i>	80,1	94,3	101,3	106,3	108,1	108,5	108,8	109,4

Die Stromstärke nimmt, wie in früheren Versuchen, zu. Die Polarisation beginnt sofort mit einem hohen Werth, der nach Verlauf von einer Stunde nur geringe Zunahme erfährt und auch nicht viel höher liegt, als bei den Versuchen mit den Papiermembranen, trotzdem die Stromstärke wesentlich grösser ist. Die beiden vorstehenden Versuche sind mit Gypsschichten angestellt worden, welche erst einige Zeit nach ihrer Anfertigung benutzt wurden; die Polarisation tritt sofort nach Stromschluss ein. Entsprechende Versuche ergaben, dass die Polarisation sich langsamer entwickelt, wenn die Gipsschicht kurz nach der Anfertigung benutzt wird, was aus folgendem Beispiel ersehen werden mag. Die verwendeten Glasröhren waren dieselben, die Gypsschichten von gleicher Beschaffenheit.

Tabelle 12.

Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

<i>t</i>	0	1	10	20	25	30	40	50	60
<i>p</i>	—	0,012	0,035	0,041	1,061	2,006	2,143	2,160	2,160
<i>i</i>	24,7	27,1	29,9	30,5	31,7	38,5	55,8	62,9	67,4

<i>t</i>	61	70	90
<i>p</i>	1,825	1,743	1,671

Erst nach 25 Minuten entwickelte sich die Polarisation und nahm dann einen regelmässigen Verlauf. Als nach einer Stunde der Strom unterbrochen wurde, blieb noch eine kurze Zeit schwache Gasentwicklung bemerkbar, und die Polarisation nahm nur langsam ab und hatte noch in der 90. Minute einen hohen Werth. Als nach einer Viertelstunde die eben benutzten Röhren zwischen Bleielectroden in Bleinitrat gestellt wurden, zeigte sich noch eine ziemlich starke electromotorische Gegenkraft, wie folgende Tabelle angiebt.



Tabelle 13.

$t$	0	1	5	10	15	20
$p$	1,638	1,653	1,637	1,613	1,560	1,538

Der anfängliche Werth nahm selbst in 20 Minuten wenig ab. Einen Tag später wurden dieselben Röhren nochmals zwischen Bleielectroden untersucht, ergaben jetzt aber ein unbedeutendes Resultat.

In allen Versuchen mit Gyps als Träger der Niederschlagsmembran zeigte sich die gemeinsame Erscheinung, dass mit dem Beginn der Gasentwicklung auch die Polarisation eintrat, und zwar wurde beobachtet, dass das Gas sich durch die Gypsschicht hindurch gleichsam Bahn brach, um mit dem Eintritt in das Zinksulfat die Polarisation hervorzurufen. Unten an der Gypsschicht, d. h. im Bleinitrat, schied sich metallisches Blei ab, welches nach einer Zeit mit Gypstheilchen zusammen niederfiel; auch entstanden hier zahlreiche Gasblasen, welche schliesslich platzten, worauf das Gas längs der äusseren Wand emporstieg. Durch diese Vorgänge änderte sich nichts in dem Verlaufe der Polarisation.

Geringe Verschiedenheiten in der Anordnung der Röhren ergaben keine abweichenden Resultate. So wurden z. B. die beiden Röhren nicht nebeneinander gestellt, sondern eine kleine Röhre hing in der grösseren. Dass die Polarisation sich an der Kathode entwickelte, war bei der letzten Versuchsanordnung noch daraus zu ersehen, dass, wenn die innere Glasröhre nicht durch Gyps, sondern durch Pergamentpapier verschlossen wurde, der Verlauf der Polarisation unter sonst gleichen Umständen derselbe blieb.

Je höher die Gypsschicht war, um so später trat die Polarisation ein, da nach dem vorher Gesagten längere Zeit vergehen muss, ehe die Gasentwicklung ihren Weg durch die Gypsschicht gefunden hat.

Tabelle 14.  
Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

[illegible]

<i>t</i>	140	150	160	170	180
<i>p</i>	1,915	2,194	2,340	2,409	2,143
<i>i</i>	30,8	32,7	34,4	37,6	41,0

Ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang schien die Polarisation sich nicht entwickeln zu können wegen zu geringer Stromstärke. Die früheren Beobachtungen veranlassten ein längeres Warten, da die 2,3 cm weite Röhre durch eine Gypsschicht in einer Höhe von etwa 3 cm verschlossen war. Als schliesslich das Gas in das Zinksulfat eintrat, begann auch sofort die Polarisation. Obige Reihe gibt nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden den höchsten Werth der Polarisation an, welcher in Versuchen mit Bleinitrat überhaupt erreicht werden konnte. Versuche, bei welchen 4 bis 6 Stunden beobachtet wurden, ergaben als Endwerthe keine höheren Werthe, selbst bei grösserer Stromstärke. Die grössere Stromstärke beschleunigte nur, wie zu erwarten war, die Entwicklung der Polarisation. So wurden Versuche mit Gypsschichten von 5 bis 6 cm Höhe angestellt, wofür ein Beispiel angeführt werden möge:

Tabelle 15.  
Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

<i>t</i>	0	1	5	10	15	20	30
<i>p</i>	—	0,096	0,432	2,107	2,185	2,200	2,215
<i>i</i>	0,32	0,36	0,44	0,53	0,60	0,70	0,88

Die Stromstärke ist nicht wie bisher, durch 8 Grove erzeugt, sondern durch 36 Accumulatoren und *i* wird nicht in Milliampère, sondern in Ampère angegeben und gemessen durch ein direct in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter. Deshalb mag zunächst erwähnt werden, dass die Polarisation keine höheren Werthe annahm, trotzdem die Stromstärke bedeutend grösser war. Dieser grossen Stromstärke ist es zuzuschreiben, dass die Polarisation bereits nach 5 Minuten eintrat. Dieselben Versuche mit geringerer Stromstärke blieben erfolglos.

8. Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass ein electrischer Strom beim Durchgang durch dünne Niederschlagschichten eine electromotorische Gegenkraft erzeugt und bisweilen eine Abnahme, bisweilen eine Zunahme der Strom-

stärke erfährt. Bei der Abnahme der Stromstärke kann die electromotorische Gegenkraft der Polarisation nur von geringem Einfluss sein, da dieselbe selbst im günstigsten Falle nur 2 Volt beträgt, also immerhin unbedeutend gegen die electromotorische Kraft des erzeugenden Stromes ist. Die Abnahme der Stromstärke kann deshalb ihren Grund nur in dem Widerstande der Niederschlagsschicht haben.

Es entsteht deshalb die Frage, ob diese Niederschlagsschicht ein Isolator oder ein Leiter erster oder zweiter Klasse ist. Zunächst kann behauptet werden, dass, wenn eine Zunahme der Stromstärke eintritt, nur ein Leiter erster Klasse die Ursache sein kann. Dies ist z. B. der Fall bei den Versuchen mit den Bleisalzen. Das sich ausscheidende Bleisulfat würde den Strom schwächen, wenn dieses nicht den Weg über die metallischen Ausscheidungen nehmen würde, welche sich in den Poren der Papiermembran befinden und, wie festgestellt und in Obigem mitgetheilt worden, eine vollständige Berührung beider Flüssigkeiten herstellen. Die Niederschlagsschichten selbst müssen einen bedeutenden Widerstand haben, denn der Strom geht von der einen zur anderen Electrode durch schlecht leitende Flüssigkeiten und hat einen Weg zu durchlaufen, von welchem die Dicke der Niederschlagsschicht vielleicht  $\frac{1}{1000}$  oder noch weniger beträgt. Wenn also die Stromstärke durch diese dünne Schicht auf den zweiten oder dritten Theil herabgedrückt werden kann, so muss der spezifische Widerstand derselben jedenfalls sehr gross sein.

Am Schlusse meiner Arbeit kann ich nicht umhin, dem Hrn. Prof. Dr. Oberbeck für die bei der Anfertigung derselben in der lebenswürdigsten Weise ertheilten Rathschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

**8. Zur Lehre von der aperiodischen  
Dämpfung mit Anwendung auf Galvanometrie  
und innere Reibung von Flüssigkeiten;  
von Eduard Riecke.**

Die aperiodisch gedämpfte Bewegung ist zuerst von Du Bois-Reymond genauer untersucht und für die Zwecke der Galvanometrie praktisch verwerthet worden. Eine quantitative Prüfung der für sie geltenden Gesetze habe ich im Jahre 1883 ausgeführt.<sup>1)</sup> Die dabei entwickelten Methoden der Beobachtung und Rechnung haben sich mir seitdem mehrfach als nützlich erwiesen und ich erlaube mir daher, sie im Folgenden mitzutheilen und durch einige Anwendungen zu erläutern.

Der erste Abschnitt des vorliegenden Aufsatzes enthält die allgemeine Theorie, die Rechnungsvorschriften und zwei bei der Rechnung zu verwendende Tabellen. Der zweite gibt eine Prüfung der gefundenen Formeln in dem Falle eines aperiodisch gedämpften Galvanometers; der dritte enthält eine Bestimmung des Coefficienten der inneren Reibung für Glycerin aus der aperiodischen Bewegung einer in demselben suspendirten Scheibe, welche Hr. Schilling auf meine Veranlassung ausgeführt hat.

**1. Die Differentialgleichung der gedämpften Schwingung.**

Die Differentialgleichung der gedämpften Schwingung.

$$(1) \quad \frac{d^2 q}{dt^2} + 2q \frac{dq}{dt} + p^2 q = 0$$

kommt durch Einführung der beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$(2) \quad \alpha^2 + 2\alpha q + p^2 = 0$$

auf die Form

$$(3) \quad \frac{d^2 q}{dt^2} - (\alpha_1 + \alpha_2) \frac{dq}{dt} + \alpha_1 \alpha_2 q = 0,$$

<sup>1)</sup> E. Riecke, Zur Lehre von der aperiodischen Dämpfung und zur Galvanometrie. Göttinger Abhandl. 1883.

wo dann

$$(4) \quad \alpha = -q - \sqrt{q^2 - p^2}, \quad \alpha_2 = -q + \sqrt{q^2 - p^2}.$$

Ist  $q^2 > p^2$ , so sind die beiden Wurzeln reell und man hat den Fall der aperiodisch gedämpften Bewegung. Die Integration der Differentialgleichung gibt:

$$\varphi = a_1 e^{\alpha_1 t} - a_2 e^{\alpha_2 t}$$

Wählt man den Anfangspunkt der Zeit so, dass für  $t = 0$  die Winkelgeschwindigkeit  $d\varphi/dt = 0$ , der Winkel  $\varphi = \varphi_0$  ist, so ergibt sich

$$(5) \quad \varphi = \varphi_0 \frac{\alpha_1 e^{\alpha_2 t} - \alpha_2 e^{\alpha_1 t}}{\alpha_1 - \alpha_2}$$

Setzt man:

$$(6) \quad \frac{\varphi}{\varphi_0} = z, \quad \alpha_1 t = r \cos \vartheta, \quad \alpha_2 t = r \sin \vartheta,$$

so kommt die Gleichung auf die Form

$$(7) \quad z = \frac{\cos \vartheta e^{r \sin \vartheta} - \sin \vartheta e^{r \cos \vartheta}}{\cos \vartheta - \sin \vartheta}$$

und es bestehen die Beziehungen:

$$(8) \quad \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \tan \vartheta, \quad \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} = \frac{r}{t}$$

Die Berechnung der Constanten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  aus einer gegebenen Reihe von Beobachtungen ist am einfachsten dann, wenn der Anfangswerth  $\varphi_0$  der Ablenkung mit gegeben ist. In diesem Falle kann die Rechnung in folgender Weise geführt werden.

Wir müssen voraussetzen, dass für eine Reihe von Werthen des Winkels  $\vartheta$  die Grösse  $z$  als Function des Parameters  $r$  berechnet vorliege. Andererseits können wir aus den beobachteten Werthen von  $\varphi$  und  $\varphi_0$  die Grösse  $z$  als Function von  $t$  für die ganze Reihe der Beobachtungszeiten bestimmen. Die so sich ergebenden Werthpaare von  $z$  und  $t$  mögen bezeichnet werden durch

$$(0, 1); (t', z'); (t'', z''); (t''', z''') \dots$$

Wir legen nun dem Winkel  $\vartheta$  in Gleichung (6) einen Werth bei, den wir vorerst willkürlich wählen. Dann können wir eine zweite Reihe zusammengehöriger Werthe und zwar von  $z$  und  $r$  finden, indem wir diejenigen Werthe von  $r$  suchen,

welche den zuvor bestimmten Werthen von  $z$  entsprechen. Diese zweite Werthreihe werde dargestellt durch

$$(0, 1); (r', z'); (r'', z''); (r''', z''') \dots$$

Ist der Winkel  $\vartheta$  so gewählt, dass  $\operatorname{tg} \vartheta = \alpha_2/\alpha_1$ , so finden die Beziehungen statt:

$$\frac{r'}{t'} = \frac{r''}{t''} = \frac{r'''}{t'''} = \dots = \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}.$$

Umgekehrt also, wenn sich zeigt, dass für den angenommenen Werth von  $\vartheta$  die Quotienten

$$\frac{r'}{t'}, \frac{r''}{t''}, \frac{r'''}{t'''} \dots$$

konstant sind, so gelten die Beziehungen

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \operatorname{tg} \vartheta$$

$$\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} = \frac{r'}{t'} = \frac{r''}{t''} = \frac{r'''}{t'''} = \dots$$

und die Constanten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind damit gefunden.

Um für die Rechnung gewisse Anhaltspunkte zu geben, sind in den folgenden Tabellen für einige Werthe des Winkels  $\vartheta$  die Werthe von  $z$  mitgetheilt. So lange  $t$  positiv ist, kommen entsprechend Gleichung (6) nur negative Werthe von  $r$  in Betracht. Für negative Werthe der Zeit dagegen werden die zugehörigen  $r$  positiv sein.

Mit Bezug auf die Berechnung der Function  $z$  möge noch bemerkt werden, dass der Fall  $\vartheta = 45^\circ$  eine besondere Behandlung erfordert; in diesem ist:  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$  und  $p = q = -\alpha$ . Die Differentialgleichung der gedämpften Schwingung wird:

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + 2q \frac{dq}{dt} + q^2 = 0$$

und ihr Integral

$$q = q_0 e^{\alpha t} (1 - \alpha t);$$

mit

$$\frac{q}{q_0} = z \text{ und } \alpha t = \frac{r}{\sqrt{2}}$$

wird

$$z = e^{\frac{r}{\sqrt{2}}} \left(1 - \frac{r}{\sqrt{2}}\right)$$

eine Gleichung, durch welche die Werthe von  $z$  bestimmt sind für  $\vartheta = 45^\circ$ .





Eine besondere Entwicklung ist ausserdem zweckmässig in dem Fall einer sehr starken Dämpfung. In diesem wird die Wurzel  $\alpha_2$  der Gleichung (2) und damit auch der Winkel  $\vartheta$  klein. Man erhält dann näherungsweise für grössere  $r$  und  $t$ :

$$(9) \quad z = \frac{e^{r \sin \vartheta}}{1 - \operatorname{tg} \vartheta} = \frac{e^{\alpha_2 t}}{1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}.$$

Nun seien für eine nach gleichen Intervallen fortschreitende Reihe von Zeiten

$$0, \quad t_1, \quad 2t_1, \quad 3t_1 \dots nt_1$$

durch die Beobachtungen gegeben die zugehörigen Werthe

$$1, \quad z_1, \quad z_2, \quad z_3 \dots z_n.$$

Da allgemein

$$r = \frac{\alpha_2}{\sin \vartheta} t,$$

so müssen auch die  $r$  eine Reihe von der Form

$$0, \quad r_1, \quad 2r_1, \quad 3r_1 \dots nr_1$$

bilden und wir erhalten dann durch Logarithmiren die Gleichungen:

$$\log z_1 = r_1 \sin \vartheta \log e - \log(1 - \operatorname{tg} \vartheta)$$

$$\log z_2 = 2r_1 \sin \vartheta \log e - \log(1 - \operatorname{tg} \vartheta)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\log z_n = nr_1 \sin \vartheta \log e - \log(1 - \operatorname{tg} \vartheta).$$

In dieser können die Grössen  $r_1 \sin \vartheta \log e$  und  $\log(1 - \operatorname{tg} \vartheta)$  als zwei neue Unbekannte betrachtet werden. Rechnet man dann nach kleinsten Quadraten, so ergeben sich zu ihrer Bestimmung die Gleichungen

$$(10) \quad \frac{n(n+1)}{1 \cdot 2} r_1 \sin \vartheta \log e - n \log(1 - \operatorname{tg} \vartheta) = \log(z_1 \cdot z_2 \cdot z_3 \dots z_n)$$

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{n(n+1)(2n+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3} r_1 \sin \vartheta \log e - \frac{n(n+1)}{1 \cdot 2} \log(1 - \operatorname{tg} \vartheta) \\ & = \log(z_1 \cdot z_2^2 \cdot z_3^3 \dots z_n^n). \end{aligned} \right.$$

Hat man hiernach  $r_1 \sin \vartheta$  und  $1 - \operatorname{tg} \vartheta$  gefunden, so wird nach der Gleichung (6)

$$\alpha_2 = \frac{r_1 \sin \vartheta}{t_1}, \quad \alpha_1 = \frac{r_1 \sin \vartheta}{t_1 \operatorname{tg} \vartheta}.$$

Die im Vorhergehenden besprochenen Rechnungen setzen

voraus, dass man den Anfangswerth  $\varphi_0$  der Ablenkungen kennt. Wenn dies nicht der Fall ist, so kann man von einigen weiteren Sätzen über aperiodische Dämpfung Anwendung machen, mit Bezug auf welche auf die angeführte Abhandlung verwiesen werden mag.

## 2. Anwendung auf Galvanometrie.

Bei einem Galvanometer mit astatischem Nadelpaar erleide dieses entweder durch einen galvanischen Strom von constanter Stärke eine Ablenkung oder es kehre nach unterbrochenem Strome wieder in seine Ruhelage zurück. In beiden Fällen kann die Differentialgleichung für die Bewegung in die Form gebracht werden:

$$K \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \left\{ \frac{C^2}{W} + P^2 \right\} \frac{d\varphi}{dt} + \{D + (m_i - m_a) T\} \varphi = 0.$$

Hier bezeichnet  $\varphi$  den Winkel, welchen die augenblickliche Lage der Nadeln mit ihrer schliesslichen Ruhelage bildet.  $K$  das Trägheitsmoment,  $C$  die Empfindlichkeit des Galvanometers,  $W$  seinen Widerstand,  $P^2$  die Constante der durch innere Reibung erzeugten Dämpfung,  $D$  die Directionskraft der Torsion,  $(m_i - m_a) T$  die des Erdmagnetismus. Setzt man:

$$(13) \quad 2qK = \frac{C^2}{W} + P^2, \quad p^2 K = D + (m_i - m_a) T,$$

so erhält man die Gleichung in der früheren Form:

$$\frac{d^2 \varphi}{dt^2} + 2q \frac{d\varphi}{dt} + p^2 \varphi = 0$$

Bei geöffnetem Multiplicator wird die Bewegung in der Regel eine periodisch gedämpfte sein. Setzen wir  $P^2 = 2q_0 K$ , so wird die entsprechende Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \varphi}{dt^2} + 2q_0 \frac{d\varphi}{dt} + p^2 \varphi = 0.$$

Ist  $\lambda$  das logarithmische Decrement,  $\tau$  die Dauer der Schwingung, so ist:

$$(14) \quad q_0 = \frac{\lambda}{\tau}$$

und

$$(15) \quad C^2 = 2WK(q - q_0).$$

Die Empfindlichkeit  $C$  kann somit bestimmt werden aus dem Trägheitsmoment des astatischen Paares, dem absoluten

Widerstand des Multiplicators und der Dämpfung bei geschlossenem und offenem Multiplicator.

Bezeichnet  $\tau_0$  die Schwingungsdauer des von der Dämpfung befreiten Nadelpaares, so ist

$$\tau_0 = \frac{\pi}{p}.$$

die Bestimmung der Schwingungsdauer liefert daher eine Controlle für den aus den Dämpfungsbeobachtungen abgeleiteten Werth von  $p$ .

Die folgenden Beobachtungen beziehen sich auf ein Galvanometer, dessen Multiplicator durch Aufwinden eines feinen, mit Seide besponnenen Drahtes auf einen Holzrahmen von elliptischer Form hergestellt war. Die Anzahl der Windungen betrug 24826, ihr Widerstand 6914 Quecksilbereinheiten bei einer Temperatur von 23°. Das Trägheitsmoment des Nadelpaares zusammen dem der Suspension war 458,9 (cm g sec).

Die Dämpfungsbeobachtungen wurden in der Weise ausgeführt, dass der Strom abwechselnd geschlossen und unterbrochen wurde; um die Bewegung des Nadelpaares nach der jeweiligen Gleichgewichtslage hin zu bestimmen, wurde von 15 zu 15 Secunden seine Einstellung beobachtet. Wir bezeichnen mit  $n$  den zu einer beliebigen Zeit vorhandenen Abstand des astatischen Paares von der schliesslichen Gleichgewichtslage ausgedrückt in Scalentheilen, durch  $n_0$  den zu Anfang, d. h. im Momente des Stromschlusses oder der Unterbrechung vorhandenen Abstand. Für den Quotienten  $n/n_0 = z$  ergeben sich aus drei verschiedenen Beobachtungssätzen die folgenden Werthe:

Zeit, Sec.	Werthe von $z = n/n_0$		
0	1,000	1,000	1,000
15	0,835	0,853	0,846
30	0,623	0,671	0,654
45	0,462	0,516	0,493
60	0,343	0,405	0,378
75	0,250	0,315	0,285
90	0,188	0,246	0,218
105	0,137	0,188	0,167
120	0,105	0,150	0,128
135	0,072	0,114	0,094
150	0,056	0,085	0,071
165	0,040	0,068	0,053
180	0,026	0,055	0,038

Bei der ersten Reihe ergab sich als bester Werth des Hülfs-  
winkels

$$\vartheta = 7^{\circ} 26'.$$

Damit leitete sich  $\vartheta$  aus der folgenden Tabelle ab.

$t$	$\alpha$ beob.	$-r$	$-\alpha_1$	$-\alpha_2$	$\alpha$ ber.
15	0,835	2,340	0,1547	0,0202	0,838
30	0,623	4,725	0,1562	0,0204	0,625
45	0,462	7,032	0,1554	0,0203	0,462
60	0,343	9,343	0,1544	0,0202	0,341
75	0,250	11,794	0,1559	0,0203	0,252
90	0,183	14,208	0,1565	0,0204	0,185
105	0,137	16,444	0,1553	0,0203	0,137
120	0,105	18,500	0,1529	0,0199	0,105

Im Mittel ergibt sich:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= -0,1552, & \alpha_2 &= -0,0202 \\ q &= 0,0877, & p^2 &= 0,00313.\end{aligned}$$

Hieraus folgt weiter  $p = 0,0560$ , während aus der gleichzeitig gemessenen Schwingungsdauer von 55,38 sec.  $p = 0,0567$  gefunden wird.

Für die zweite Reihe ergab sich

$$\vartheta = 5^{\circ} 42'$$

und damit die folgende Zusammenstellung:

$t$	$\alpha$ beob.	$-r$	$-\alpha_1$	$-\alpha_2$	$\alpha$ ber.
15	0,853	2,559	0,1698	0,0169	0,854
30	0,671	5,064	0,1680	0,0168	0,668
45	0,516	7,714	0,1706	0,0170	0,520
60	0,405	10,159	0,1685	0,0168	0,403
75	0,315	12,690	0,1683	0,0168	0,313
90	0,246	15,177	0,1678	0,0167	0,243
105	0,188	17,886	0,1694	0,0169	0,188
120	0,150	20,159	0,1672	0,0168	0,146
135	0,114	22,919	0,1689	0,0169	0,114
150	0,085	25,882	0,1717	0,0171	0,085

Im Mittel wird:

$$\alpha_1 = -0,1690, \quad \alpha_2 = -0,0169$$

und somit

$$q = 0,0929 \quad \text{und} \quad p^2 = 0,00285.$$

Für die dritte Reihe war zu setzen  $\vartheta = 6^{\circ} 30'$  und es ergaben sich damit die Werthe der folgenden Tabelle:

$t$	$\alpha$ beob.	$-r$	$-a_1$	$-a_2$	$\alpha$ ber.
15	0,846	2,42	0,1603	0,0183	0,846
30	0,654	4,80	0,1590	0,0181	0,652
45	0,493	7,33	0,1618	0,0184	0,495
60	0,378	9,68	0,1603	0,0183	0,377
75	0,285	12,19	0,1615	0,0184	0,287
90	0,218	14,56	0,1607	0,0183	0,218
105	0,167	16,90	0,1599	0,0182	0,165
120	0,128	19,21	0,1591	0,0181	0,126

Im Mittel

$$\alpha_1 = -0,1603, \quad \alpha_2 = -0,0183$$

und somit

$$q = 0,0893 \quad \text{und} \quad p^2 = 0,00293.$$

Im Mittel aus den drei Beobachtungsreihen ergibt sich

$$q = 0,08997.$$

Bei geöffnetem Multiplicator war die Schwingungsdauer gleich 55,69 sec., das logarithmische Decrement gleich 0,06297, somit

$$q_0 = 0,00113.$$

Nach Gleichung (15) ist:

$$C^2 = 2WK(q - q_0).$$

Woraus mit

$$W = 64097 \times 10^6 (\text{cm}^1 \text{ sec}^{-1}).$$

$$K = 458,9 (\text{cm}^2 \cdot \text{g}^1)$$

$$C = 2286 \times 10^4 (\text{cm}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}^{-1}).$$

Hiernach würde einem Ablenkungswinkel  $\varphi$  des Galvanometers eine Stromstärke von  $61 \times 10^{-8} \text{ tg } \varphi$  Amp. entsprechen. Vergleichung mit einer Tangentenbussole von bekannter Empfindlichkeit gab den etwas abweichenden Werth  $C = 2217 \times 10^4$ .

Bei den vorhergehenden Beobachtungen war das Nadel-paar an einem Bündel von Kokonfäden aufgehangen; bei der hohen Astasirung der Nadeln war die elastische Nachwirkung störend, und ich habe daher Hrn. Pauli veranlasst, die Beobachtungen mit einer Stahldrahtsuspension zu wiederholen. In der That ergeben jetzt die einzelnen, an verschiedenen Tagen angestellten Beobachtungen eine viel bessere Uebereinstimmung, wie aus den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werthen von  $z = n/n_0$  zu ersehen ist. Die bei Stromschluss und Oeffnung erhaltenen Werthe sind für jede Beobachtungsreihe in den mit  $g$  und 0 überschriebenen Columnen gesondert angegeben.

Zeit, Sec.	Werthe von $\alpha = n/n_0$					
	<i>g</i>	0	<i>g</i>	0	<i>g</i>	0
0	1	1	1	1	1	1
5	0,940	0,936	0,940	0,943	0,946	0,937
10	0,812	0,809	0,814	0,818	0,816	0,814
15	0,679	0,682	0,679	0,684	0,680	0,679
20	0,554	0,552	0,550	0,555	0,552	0,551
25	0,452	0,444	0,446	0,444	0,444	0,443
30	0,360	0,354	0,353	0,357	0,353	0,353
35	0,287	0,282	0,278	0,283	0,282	0,280
40	0,229	0,228	0,224	0,227	0,224	0,224
45	0,181	0,180	0,174	0,183	0,182	0,176
50	0,143	0,139	0,135	0,138	0,139	0,142
55	0,113	0,114	0,109	0,114	0,110	0,110
60	0,090	0,089	0,086	0,090	0,086	0,087
65	0,072	0,069	0,066	0,069	0,069	0,070
70	0,056	0,058	0,052	0,054	0,054	0,054
75	0,044	0,044	0,039	0,044	0,042	0,042
80	0,033	0,035	0,031	0,032	0,032	0,034

Die Uebereinstimmung dieser Beobachtungsreihen lässt in der That kaum etwas zu wünschen übrig. Mit Hülfe einer Rechnung, welche der in dem vorhergehenden Beispiele ausgeführten vollkommen analog ist, findet Hr. Pauli für die Empfindlichkeit des Galvanometers aus seiner Dämpfung den Werth

$$C = 2297 \times 10^4 \text{ (cm}^2 \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)},$$

welcher mit dem früheren bis auf  $1/200$  übereinstimmt. Die Vergleichung mit der Tangentenbussole ergab den etwas kleineren

$$C = 2277 \times 10^4.$$

Immerhin ist auch die Uebereinstimmung der auf den beiden verschiedenen Wegen ermittelten Werthe von  $C$  eine bessere, wie früher.

Die Berechnung der Function

$$z = \frac{\cos \vartheta e^{r \sin \vartheta} - \sin \vartheta e^{r \cos \vartheta}}{\cos \vartheta - \sin \vartheta}$$

hat Hr. Pauli mit Hülfe der Substitution  $r \sin \vartheta = x$ ,  $r \cos \vartheta = y$  ausgeführt, aus welcher sich ergibt:

$$z = \frac{\frac{e^x}{x} - \frac{e^y}{y}}{\frac{1}{x} - \frac{1}{y}}.$$

Tabellen, welche bei der Rechnung dienlich sein können, hat er in seiner Dissertation<sup>1)</sup> mitgetheilt.

### 3. Anwendung auf die Bestimmung der inneren Reibung des Glycerins nach der Maxwell'schen Methode.

Eine andere Anwendung der aperiodischen Dämpfung, welche für weitere Untersuchungen über die innere Reibung sehr zäher Flüssigkeiten vielleicht nicht ohne Interesse ist, hat auf meine Veranlassung hin Hr. Schilling gemacht.

Die von O. E. Meyer und Maxwell ausgearbeitete Methode, die innere Reibung eines Gases aus der Dämpfung einer in demselben schwingenden Kreisscheibe zu bestimmen, wurde auf Flüssigkeiten zuerst von Th. S. Schmidt<sup>2)</sup> angewandt; während aber bei ihm die Dämpfung der schwingenden Scheibe eine periodische war, sind die Verhältnisse im Folgenden so gewählt, dass aperiodische Dämpfung eintrat.

Es ist nothwendig, zunächst die Theorie der Versuche zu entwickeln, wobei wir dem von Schmidt vorgezeichneten Wege folgen. Wir bezeichnen mit  $x$  den Abstand eines Flüssigkeitstheilchens von der oberen oder unteren Seite der schwingenden Scheibe, mit  $q$  die Ablenkung der Scheibe von der Ruhelage;  $\psi$  sei die Winkelgeschwindigkeit der einzelnen Horizontalschichten der Flüssigkeit. Den Abstand der einander zugewandten Flächen der beweglichen und festen Scheibe setzen wir gleich  $c_1$ , das Trägheitsmoment des schwingenden Apparates gleich  $M$ , das Torsionsmoment der Suspension gleich  $\tau$ , den Radius der schwingenden Scheibe gleich  $R$ , endlich die Dichtigkeit der Flüssigkeit gleich  $D$ , den Coefficienten ihrer inneren Reibung gleich  $\eta$ . Wir setzen voraus, dass die Flüssigkeit an der Oberfläche der Scheiben nicht gleitet. Für die Bewegung der einzelnen Flüssigkeitsschichten gilt die Gleichung

$$(16) \quad D \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

1) Robert Pauli, Bestimmung der Empfindlichkeitsconstanten eines Galvanometers mit astatischem Nadelpaar und aperiodischer Dämpfung. Inauguraldissertation. Göttingen 1893.

2) Th. S. Schmidt, Wied. Ann. 16. p. 633. 1882.



für die Bewegung der Scheibe

$$(17) \quad M \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -\tau \varphi + \pi R^4 \eta \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Für  $x = 0$  muss  $\psi(x) = d\varphi/dt$  sein, für  $x = c_1$ :  $\psi(x) = 0$ ,  
ausserdem sei für  $t = 0$ :

$$\frac{d\varphi}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \varphi = \Phi_0.$$

Wir setzen;

$$(18) \quad \begin{cases} x = y \sqrt{\frac{\eta}{D}}, & c_1 = c \sqrt{\frac{\eta}{D}}, \\ \frac{\tau}{M} = \alpha^4, & \frac{\pi R^4 \sqrt{\eta D}}{2M} = \beta. \end{cases}$$

Die Gleichungen (14) und (18) gehen dann über in:

$$(19) \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}.$$

$$(20) \quad \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -\alpha^4 \varphi + 2\beta \left( \frac{\partial \psi}{\partial y} \right)_0$$

mit der Bedingung:

$$(21) \quad \text{für } y = c: \psi = 0.$$

Ist  $T$  die Schwingungsdauer der Scheibe in Luft so ist noch:

$$\alpha^4 = \frac{\eta^2}{T^2}.$$

Ein particuläres Integral von (19) ist:

$$(22) \quad \psi = e^{-m^2 t} (A \sin m y + B \cos m y).$$

Die Bedingung (21) gibt:

$$A/B = -\cotg m c$$

und Gleichung (20) zur Bestimmung von  $m$

$$(23) \quad \cotg m c = \frac{m^4 + \alpha^4}{2\beta m^2}.$$

Im Falle der periodischen Bewegung hat diese Gleichung vier imaginäre Wurzeln von der Form  $\pm (a \pm b i)$ ; im Fall einer aperiodischen müssen diese Wurzeln reell sein, d. h. die Constante  $b$  muss ersetzt werden durch  $i b$ , sodass die Wurzeln auf die Form  $\pm (a \pm b)$  kommen. Hiernach ist es leicht, aus den von Schmidt gegebenen Integralen der periodischen Bewegung die für aperiodische geltenden abzuleiten. Man erhält:

$$\psi = (a^2 - b^2)^2 \Phi_0 \frac{e^{-(a+b)t} \frac{\sin(a+b)(c-y)}{\sin(a+b)c} - e^{-(a-b)t} \frac{\sin(a-b)(c-y)}{\sin(a-b)c}}{(a+b)^3 - (a-b)^3}$$

$$(24) \quad \varphi = \Phi_0 \frac{(a+b)^3 e^{-(a-b)t} - (a-b)^3 e^{-(a+b)t}}{(a+b)^3 - (a-b)^3}.$$

Von diesen Gleichungen stimmt die zweite für die Ablenkung der schwingenden Scheibe geltende in der That vollkommen überein mit der Normalgleichung der gedämpften Schwingung. Wenn man den Stand der in der reibenden Flüssigkeit schwingenden Scheibe ebenso in bestimmten Zeitintervallen beobachtet, wie dies in dem vorhergehenden Abschnitte bei der Galvanometernadel geschehen ist, so kann man die Grössen  $a+b$  und  $a-b$  ebenso bestimmen, wie dort  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ . Ist  $a-b$  bekannt, so ergibt sich aus Gleichung (23):

$$(25) \quad \cotg \left\{ (a-b) c_1 \sqrt{\frac{D}{\eta}} \right\} = \frac{(a-b)^4 + \pi^2 / T^2}{(a-b)^3 \pi R^4 \sqrt{\eta D}} \cdot M.$$

Für kleine Werthe von  $a-b$  erhält man:

$$(25') \quad \eta = \frac{(a-b)^3 (1 + \pi^2 / T^2 (a-b)^4)}{\pi R^4} M c_1.$$

*Anordnung der Versuche.* Die schwingende Messingscheibe hatte eine Dicke von 1,303 mm, einen Radius von 99,8 mm. In ihrer Mitte war eine 200 mm lange Axe eingeschraubt, welche einen Torsionskreis, den Spiegel und einen kurzen Stabmagnet trug. Die Scheibe war an einem 150 mm langen Messingdrahte aufgehängt. Zuerst wurde durch geeignete Correctionen bewirkt, dass die Scheibe vollkommen horizontal in ihrer eigenen Ebene schwang; dabei wurde die Prüfung der Horizontalität in folgender Weise ausgeführt. Auf einen schweren, eisernen, mit Stellschrauben versehenen Dreifuss wurde eine ebene Glasplatte aufgekittet und diese horizontal in geeignete Höhe unter die schwingende Scheibe gebracht. Dann wurde ein Zeiger, eine auf einem kleinen Stative horizontal befestigte Nadel, an verschiedenen Stellen auf die Glasplatte gesetzt und mit der Lupe untersucht, ob die Nadel überall den oberen Rand der Scheibe berührte. Darauf wurde an Stelle der Glasplatte die zur Aufnahme des Glycerins bestimmte Schale auf den Dreifuss gekittet. Die beiden festen Scheiben der Maxwell'schen Methode bestanden aus zwei

Spiegelglasscheiben, von denen die obere zur Durchführung der Axe eine kleine Durchbohrung hatte. Die festen Scheiben wurden in einem constanten Abstand erhalten dadurch, dass an drei Stellen je zwei Glasstückchen von  $\frac{3}{4}$  qmm Fläche und 4,516 mm Dicke, aus derselben Spiegelscheibe geschnitten, übereinander auf die untere Scheibe gelegt wurden. Die Scheiben wurden durch starke Messingklammern zusammengepresst, welche unten in einen kurzen Fuss endigten und oben, um seitliche Verschiebungen zu hindern, zu einer breiten Oese gebogen waren. Die ganze Vorrichtung wurde mit der zwischen den Glasscheiben befindlichen Messingscheibe in die Schaafe gesetzt. Hierauf wurde die schwingende Scheibe an der Suspension befestigt und der Dreifuss so verschoben, dass die Axe frei schwebte. Um die Metallscheibe genau in die Mitte der festen Scheiben zu bringen, wurden an verschiedenen Stellen auf die untere feste Scheibe Glasstückchen gelegt von derselben Dicke, wie die zuvor benutzten und der Apparat mit Hülfe der Stellschrauben des Dreifusses so lange gehoben oder gesenkt, bis die obere Fläche der Glasstückchen überall mit der Mitte der schwingenden Scheibe abschnitt; der Abstand  $c$ , der einander zugewandten Scheibenflächen- ist dann 3,865 mm. Nach beendiger Justierung wurde unter leichter Neigung des Apparates Glycerin vom specifischen Gewicht 1,230 langsam in die Glasschaafe gegossen.

Die Ablenkungen der Messingscheibe wurden durch eine Multiplicatorrolle erzeugt, welche seitlich von dem an der Suspension befestigten Magnet fest angebracht war. Durch einen Rheostat konnte die Stärke des galvanischen Stromes regulirt, durch einen Commutator seine Richtung und damit die Ablenkung der Scheibe gewechselt werden. Hatte die Scheibe bei geschlossenem Strom eine bestimmte Ruhelage angenommen, so wurde diese notirt und zu einer bestimmten Zeit der Strom unterbrochen. Die Scheibe kehrte dann in aperiodischer Bewegung zu ihrer Ruhelage zurück. Die Zeit, nach welcher die Bewegung unmerklich wurde, betrug 8—9 Minuten. Die Beobachtungen wurden während der ersten 5 Minuten von 10 zu 10 Secunden angestellt.

In der Tabelle I. sind in den ersten Vertikalreihen jedes Satzes die unmittelbaren Ablesungen an der Scala, Ruhelage

der Scheibe und Temperatur des Glycerins angegeben; die zweite Vertikalreihe enthält die jeweiligen Abweichungen von der Ruhelage in Scalentheilen.

In der Tab. II sind die Mittelwerthe der sechs Sätze zusammengestellt und die Ablenkungen auf Bogenmaass reducirt (Entfernung von Spiegel und Scala 4180 mm); die letzte Columnne enthält die Werthe von  $z_i = q_i / \Phi_0$ .

Tabelle I.

Ablenkungen nach rechts.

Temp. des Glycerins Ruhelage	1.		3.		5.	
	8,6° C.		8,9° C.		9,0° C.	
	768,6		768,5		768,5	
Zeit	Ablenkungen in Scalentheilen					
0 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	400,9	367,7	400,9	367,6	400,9	367,6
10	450,0	318,6	451,2	317,3	451,2	317,3
20	492,2	276,4	494,3	274,2	495,3	273,2
30	529,2	239,4	531,8	236,7	533,0	235,5
40	561,2	207,4	563,8	204,7	565,2	203,3
50	588,8	179,8	590,8	177,7	593,2	175,3
1 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	612,7	155,9	615,0	153,5	617,1	151,4
10	633,3	135,3	635,7	132,8	637,8	130,7
20	651,3	117,3	653,6	114,9	655,6	112,9
30	666,9	101,7	669,1	99,4	670,9	97,6
40	680,1	88,5	682,3	86,2	684,4	84,1
50	692,0	76,6	693,8	74,7	695,7	72,8
2 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	702,0	66,6	703,8	64,7	705,5	63,0
10	710,6	58,0	712,6	55,9	714,0	54,5
20	718,2	50,4	719,9	48,6	721,6	46,9
30	724,9	43,7	726,5	42,0	728,0	40,5
40	730,6	38,0	732,0	36,5	733,3	35,2
50	735,8	32,8	736,8	31,7	738,0	30,5
3 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	739,9	28,7	740,9	27,6	742,1	26,4
10	743,7	24,9	744,7	23,8	745,6	22,9
20	746,8	21,8	747,8	20,7	748,7	19,8
30	749,6	19,0	750,6	17,9	751,2	17,3
40	752,1	16,5	752,9	15,6	753,7	14,8
50	754,1	14,5	755,0	13,5	755,6	12,9
4 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	756,0	12,6	756,8	11,7	757,1	11,4
10	757,6	11,0	758,2	10,3	758,9	9,6
20	759,0	9,6	759,6	8,9	760,1	8,4
30	760,2	8,4	760,9	7,6	761,1	7,4
40	761,3	7,3	761,8	6,7	762,1	6,4
50	762,1	6,5	762,7	5,8	762,9	5,6
5 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	763,0	5,6	763,4	5,1	763,6	4,9

## Ablenkungen nach links.

Temp. des Glycerins Ruhelage	2.	4.		6.		
	8,8° C. 768,6	8,95 C. 768,5		9,05 C. 768,4		
Zeit	Ablenkungen in Scalentheilen.					
0 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	1136,1	367,5	1136,1	367,6	1136,1	367,7
10	1087,8	319,2	1087,2	318,7	1087,1	318,7
20	1045,3	276,7	1044,3	275,8	1042,5	274,1
30	1007,3	238,7	1006,5	238,0	1004,9	236,5
40	976,0	207,4	974,3	205,8	973,0	204,6
50	948,0	179,4	946,1	177,6	944,0	175,6
1 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	923,2	154,6	922,1	153,6	919,9	151,5
10	903,1	134,5	901,2	132,7	898,8	130,4
20	885,0	116,4	883,3	114,8	880,8	112,4
30	869,5	100,9	867,5	99,0	865,3	96,9
40	856,1	87,5	854,4	85,9	852,2	83,8
50	844,5	75,9	842,6	74,1	840,5	72,1
2 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	834,3	65,7	832,7	64,2	830,6	62,2
10	825,6	57,0	824,3	55,8	822,3	53,9
20	818,2	49,6	816,7	48,2	814,9	46,5
30	811,6	43,0	810,3	41,8	808,5	40,1
40	806,0	37,4	804,6	36,1	803,0	34,6
50	801,0	32,4	799,9	31,4	798,2	29,8
3 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	796,7	28,1	796,4	27,9	794,3	25,9
10	793,1	24,5	792,0	23,5	790,8	22,4
20	790,0	21,4	789,0	20,5	787,9	19,5
30	787,1	18,5	786,1	17,6	785,1	16,7
40	784,8	16,2	784,0	15,5	783,0	14,6
50	782,7	14,1	782,0	13,5	781,0	12,6
4 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	780,9	12,3	780,2	11,7	779,3	10,9
10	779,2	10,4	778,7	10,2	778,0	9,6
20	778,0	9,4	777,3	8,8	776,8	8,4
30	776,9	8,3	776,2	7,7	775,6	7,2
40	775,8	7,2	775,2	6,7	774,7	6,3
50	774,9	6,3	774,4	5,9	773,9	5,5
5 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	774,1	5,5	773,8	5,3	773,2	4,8

Vergleicht man die Werthe von  $z$  mit der auf p. 169 mitgetheilten Tab. 1, so findet man, dass der Winkel  $\vartheta$  jedenfalls kleiner als  $1^\circ$  ist, so dass das für kleine Winkel geltende Rechnungsverfahren angewandt werden kann. Man findet mit Hülfe der Formeln 10 und 11:

$$r_1 \sin \vartheta \log e = -0,06303$$

$$\log(1 - \tan \vartheta) = 9,99996$$

$$\vartheta = 20,63''$$

Die hiermit berechneten Werthe von  $z$  sind in Tab. III mit den beobachteten zusammengestellt.

Tabelle II.  
Mittlere Temperatur des Glycerins 8,89° C.

Zeit	Mittl. Ablenk. in Scalentheilen	Corrigirte Werthe	$\log \frac{\varphi_i}{\varphi_0} = \log z_i$	Beob. Werthe $\frac{\varphi_i}{\varphi} = z_i$
0 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	367,61	366,78	0,00000	1,0000
10	318,30	317,68	0,93758 — 1	0,8661
20	275,07	274,67	0,87440 — 1	0,7488
30	237,47	237,21	0,81072 — 1	0,6467
40	205,53	205,36	0,74811 — 1	0,5599
50	177,57	177,46	0,68469 — 1	0,4888
1 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	153,42	153,35	0,62127 — 1	0,4180
10	132,73	132,68	0,55845 — 1	0,3617
20	114,78	114,75	0,49534 — 1	0,3128
30	99,25	99,23	0,43223 — 1	0,2705
40	86,00	85,99	0,37004 — 1	0,2344
50	74,37	74,36	0,30693 — 1	0,2027
2 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	64,40	64,39	0,24441 — 1	0,1755
10	55,85	55,85	0,18261 — 1	0,1522
20	48,37	48,37	0,12017 — 1	0,1318
30	41,85	41,85	0,05729 — 1	0,1141
40	36,22	36,22	0,99454 — 2	0,0987
50	31,43	31,43	0,93293 — 2	0,0856
3 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	27,43	27,43	0,87382 — 2	0,0747
10	23,67	23,67	0,80979 — 2	0,0645
20	20,61	20,61	0,74967 — 2	0,0561
30	17,83	17,83	0,68674 — 2	0,0486
40	15,55	15,55	0,62732 — 2	0,0424
50	13,52	13,52	0,56657 — 2	0,0368
4 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	11,76	11,76	0,50600 — 2	0,0320
10	10,18	10,18	0,44334 — 2	0,0277
20	8,92	8,92	0,38595 — 2	0,0243
30	7,76	7,76	0,32545 — 2	0,0211
40	6,76	6,76	0,26554 — 2	0,0184
50	5,93	5,93	0,20864 — 2	0,0161
5 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	5,20	5,20	0,15159 — 2	0,0141

Tabelle III.

Zeit	Beobachtete Werthe $z_i$	Berechnete Werthe $z_i$
0 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	1,0000	1,0000
10	0,8661	0,8649
20	0,7488	0,7481
30	0,6467	0,6470
40	0,5599	0,5596
50	0,4888	0,4840
1 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	0,4180	0,4186
10	0,3617	0,3621
20	0,3128	0,3131
30	0,2705	0,2708
40	0,2344	0,2342
50	0,2027	0,2026
2 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	0,1755	0,1752

Der Werth von  $\vartheta$  besitzt keine genügende Sicherheit, da er aus der Differenz zweier nahe gleicher Grössen abgeleitet ist; wir benutzen ihn daher bei der weiteren Berechnung nicht, sondern halten uns an die Gleichung:

$$a_2 = -(a-b)^2 = \frac{r_1 \sin \vartheta}{t_1}$$

$$(a-b)^2 = 0,014513.$$

Wenn wir noch, um den Einfluss des Randes zu berücksichtigen, den Radius  $R$  um die halbe Dicke  $\delta$  der Scheibe vermehren, so ergibt sich zur Bestimmung des Reibungscoefficienten

$$\eta = \frac{(a-b)^2 \{1 + \pi^2 / T^2 (a-b)^4\}}{\pi \{R + \delta\}^4} M c_1$$

$T$  ergab sich zu 6,928 sec,  $M$  gleich 17,200 cm<sup>2</sup> g<sup>1</sup>. Durch Einsetzen der gefundenen Werthe findet man für den Coefficienten der inneren Reibung des Glycerins vom specifischen Gewichte 1,230

$$\eta = 2,948 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^1 \text{ sec}^{-1}$$

bei einer Temperatur von 8,89°.

Dagegen findet Brodmann <sup>1)</sup> bei einer Temperatur von 15°

$$\eta = 2,339$$

für Glycerin vom selben specifischen Gewichte.

1) Brodmann, Wied. Ann. 45. p. 183. 1892.



**9. Vergleichende Untersuchungen über  
die electromotorische Kraft des Clark'schen  
Normalelementes<sup>1)</sup>; von K. Kahle.**

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 1. *Einleitung.* Unter den verschiedenen Normalelementen ist das von Latimer Clark<sup>2)</sup> angegebene dasjenige, dessen Eigenschaften am genauesten bekannt sind. Dasselbe enthält als positive Electrode Quecksilber, als negative Electrode amalgamirtes Zink und als Electrolyten concentrirte Lösung von Zinksulfat und Quecksilberoxydulsulfat. Die wichtigsten Arbeiten über dieses Element rühren von englischen Physikern her; ausser dem Erfinder haben Lord Rayleigh<sup>3)</sup> und die Hrn. Alder Wright<sup>4)</sup>, Swinburne<sup>5)</sup> und Glazebrook und Skinner<sup>6)</sup> seine Eigenschaften eingehend untersucht. Diese Arbeiten enthalten verschiedene Bestimmungen des absoluten Betrages der electromotorischen Kraft und wichtige Angaben darüber, wie bei der Zusammensetzung zu verfahren ist, dass die electromotorische Kraft verschiedener Elemente übereinstimmt und sich mit der Zeit nicht wesentlich ändert. Wenn auch durch diese Untersuchungen die Kenntniss der Eigenschaften des Elementes sehr gefördert ist, so leidet ihr Werth doch durch den Umstand, dass sie fast alle an einer unzuweckmässigen Form des Elementes vorgenommen wurden. Bei derselben ist, wie später gezeigt werden wird, allein schon der Einfluss der Temperatur auf die electromotorische Kraft so wenig regelmässig und berechenbar, dass er die Erkennung kleiner, von anderen Ursachen herrührender Abweichungen der electromotorischen Kraft vom Normalwerthe verhindert.

1) Zusammengestellt nach den Veröffentlichungen des Verfassers „Beiträge zur Kenntniss der electromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes“ in der Zeitschr. f. Instr.-Kde. 12. p. 117 u. 13. p. 293.

2) Latimer Clark, Phil. Trans. 164. p. 1.

3) Lord Rayleigh, Phil. Trans. 175. p. 411 u. 176. p. 781.

4) Alder Wright, Phil. Mag. 116. p. 25.

5) Swinburne, Electrician 27. p. 500.

6) Glazebrook u. Skinner, Phil. Trans. 183. p. 567.

Lord Rayleigh hat allerdings bereits eine bessere Form angegeben und deren Vorzüge erkannt, und auch Swinburne hat auf die Mängel der ursprünglichen, vom Erfinder angegebenen Form aufmerksam gemacht, aber die wichtigsten Untersuchungen Lord Rayleigh's und der übrigen Beobachter beziehen sich dennoch auf die alte Form, die auch nach dem vom englischen *Board of Trade* ausgearbeiteten Gesetzentwurf über die electrischen Maasseinheiten in England amtlich als Normalform angenommen ist.

§ 2. Die Rayleigh'sche H-Form. Einwurfsfreie Ergebnisse können nur an Elementen gewonnen werden, bei denen die gesammte wirksame Oberfläche des Electroden für alle Temperaturen, welche das Element annehmen soll, von der concentrirten Lösung des Electrolyten umgeben ist. Diese Forderung erfüllt das Clark'sche Element in der von Lord Rayleigh angegebenen H-Form, welche daher den hier angestellten Untersuchungen als Normalform zu Grunde gelegt ist. Das Gefäß dieses Elementes (Fig. 1) besteht bekanntlich aus zwei unten verschlossenen verticalen Glasröhren, welche durch eine engere horizontale Röhre verbunden sind. In den Böden der beiden verticalen Röhren sind Platindrähte eingeschmolzen die als Zuleitungen dienen.



Fig. 1.

Die Zusammensetzung des Elementes wurde in folgender Weise vorgenommen. In den einen der beiden verticalen Schenkel wurde destillirtes Quecksilber, in den anderen ein Amalgam gefüllt, welches aus 90 Theilen Quecksilber und 10 Theilen Zink bestand. Das Amalgam ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; es wurde heiss eingefüllt und erstarrte auf dem Boden der Röhre. Sodann wurde das Quecksilber mit einer Paste überdeckt, welche durch Zusammenreiben von Quecksilberoxydulsulfat und Quecksilber mit Zinksulfatkrystallen gewonnen war, die benutzten Krystalle waren mit concentrirter Zinksulfatlösung angefeuchtet, sodass sie einen schwer flüssigen Brei bildeten. Das Amalgam und die Paste wurden vorsichtig eingefüllt, ohne dass eine Benetzung der Rohrwandungen stattfand. Hierauf wurden in beide Röhren einige Zinksulfatkrystalle gebracht, sodass sie die Paste und

das Amalgam überdeckten, und sodann das Ganze mit concentrirter Zinksulfatlösung überschüttet. Zum Verschlusse der Elemente wurde die Lösung in beiden Röhren mit einer Schicht heissen Paraffins übergossen, nach dessen Erkalten ein dünner Kork aufgesetzt und auf denselben eine harzige Masse in heissflüssigem Zustande geschüttet, welche von ihrem Verfertiger „Heylit“ genannt wird. Dieselbe legt sich nach dem Erkalten dicht an die Glaswandungen an und verhindert ein Austreten der Flüssigkeit. Die Paraffinschicht ist als vorläufiger Verschluss für das Element gewählt, weil Paraffin durch Zinksulfat nicht angegriffen wird; der Kork soll das Paraffin von dem heissen Harze trennen, da sonst jenes beim Einfüllen des letzteren schmelzen würde.

Beim Zusammensetzen des Elementes wurden theils Chemikalien verwandt, welche im Wesentlichen nach den dieser Abhandlung folgenden „*Vorschriften zur Herstellung Clark'scher Normalelemente*“ sorgfältig gereinigt waren, theils waren den Chemikalien absichtlich Verunreinigungen zugefügt. An den ersteren Elementen wurde untersucht, bis zu welchem Grade ihre electromotorische Kraft reproducirbar und unveränderlich ist, an letzteren wurde der Einfluss etwaiger in ihren Bestandtheilen enthaltener Verunreinigungen auf die electromotorische Kraft festgestellt.

§ 3. *Messmethode.* Die hierzu erforderlichen Vergleichen der electromotorischen Kräfte der einzelnen Elemente wurden nach folgender Methode ausgeführt. Man schaltete die zu vergleichenden Elemente gegeneinander und verglich ihre Differenz mit der Potentialdifferenz zweier Punkte eines Drahtes, an dessen Enden eine bekannte Potentialdifferenz herrschte. Fig. 2 stellt die Versuchsanordnung dar. Der Accumulator *A* ist durch die drei Widerstände *D*, *M* und *R* geschlossen. Der erste derselben ist ein Dosenwiderstand *D* von 10 Ohm aus Mangan-Nickel-Kupfer; der zweite ein ausgespannter Nickelindraht *M* von 1 m Länge und etwa 0,134 Ohm Widerstand und der dritte ein in beliebig kleinen Abstufungen regulirbarer Widerstand *R*. Durch diesen wird die Stärke des dem Accumulator entnommenen Stromes so regulirt, dass ein an den beiden nicht zusammenstossenden Enden der Widerstände *D* und *M* anliegendes Clark'sches Element *E*

compensirt ist. Dasselbe gehört nicht zu denjenigen, die untereinander verglichen werden sollen. Diese beiden,  $E_1$  und  $E_2$ , sind einander entgegengeschaltet und liegen in einem anderen Stromkreise, dessen eines Ende mit einem auf dem Drahte  $M$  verschiebbaren Contacte und dessen anderes Ende mit einem festen Contacte auf demselben Drahte verbunden ist. Durch den Umschalter  $U$  kann das Galvanometer  $G$  nebst dem seine Empfindlichkeit regulirenden Kurbelrheostaten  $K$  leicht in den Stromkreis des Elementes  $E$  oder in den der beiden zu vergleichenden Elemente  $E_1$  und  $E_2$  gelegt werden. Es dient zum Nachweis, ob der betreffende Kreis stromlos ist. Um den Einfluss etwaiger an den Schleifcontacten des Messdrahtes auftretender Thermokräfte auf die Messungen zu eliminiren, sind die Zuführungsdrähte zu ersteren durch den Commutator  $C$  geleitet.

Die Messungen werden in folgender Weise vorgenommen. Nachdem durch Reguliren von  $R$  das Element  $E$  compensirt ist, wird der bewegliche Contact

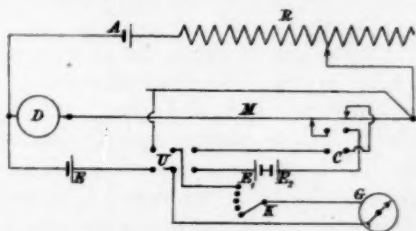


Fig. 2.

solange auf dem Messdrahte verschoben, bis die Potentialdifferenz zwischen ihm und dem festen Contacte gleich der Differenz der electromotorischen Kräfte der beiden zu vergleichenden Elemente ist. Die Entfernung der beiden Contacte wird aus der Einstellung der mit ihnen verbundenen Marken auf der unter dem Drahte  $M$  angebrachten Millimetertheilung bestimmt. In der einen Lage des Commutators  $C$  wird zur Compensirung derselben Spannungsdifferenz der bewegliche Contact sich an der entgegengesetzten Seite vom festen Contact befinden, als in der anderen Lage. In dem einen Falle vergrößern die etwaigen Thermokräfte die Potentialdifferenz zwischen den Contacten, im anderen verringern sie dieselbe. Das Mittel aus den beiden Einstellungen ist daher vom Einfluss dieser Kräfte frei. Bezeichnet man mit  $e$ ,  $e_1$  und  $e_2$  die electromotorischen Kräfte der Elemente

$E$ ,  $E_1$  und  $E_2$  in Volt, mit  $w$  den Betrag des Dosenwiderstandes  $D$  und mit  $d$  denjenigen des Messdrahtes  $M$  in Ohm, und schliesslich mit  $n$  den mittleren Abstand der beiden Contacte in Millimeter, so ist, da die Gesamtlänge des Messdrahtes 1 m beträgt, die Differenz der zu vergleichenden electromotorischen Kräfte in Volt

$$e_1 - e_2 = \frac{0,001 n}{1 + w/d} e.$$

Das Verhältniss  $w/d$  wurde zu 74,79 bestimmt,  $e$  ist gleich 1,438 Volt bei 15°; mithin entspricht einem Abstände der beiden Contacte von 1 mm eine Spannungsdifferenz von  $19 \times 10^{-6}$  Volt.

Wären die Widerstände  $D$  und  $M$  aus demselben Materiale verfertigt gewesen, so würde das Messergebniss völlig unabhängig von ihrer Temperatur sein. Trotzdem sie es in Wirklichkeit nicht waren, brauchte dennoch bei dem geringen Betrage der zu messenden Potentialdifferenzen ihre Temperatur nicht berücksichtigt zu werden. Das Element  $E$  war so aufgestellt, dass es nur geringen Temperaturschwankungen unterlag. Diese brauchten in der Regel ebenfalls nicht in Rechnung gesetzt zu werden. Nur wenn die Unterschiede in der electromotorischen Kraft der zu vergleichenden Elemente sehr gross waren, wie z. B. bei einigen der unten näher zu beschreibenden Messungen über den Temperaturcoefficienten der electromotorischen Kraft, fanden sie Berücksichtigung.

Mit Hülfe dieser Anordnung liessen sich die Differenzen der electromotorischen Kraft der einzelnen Elemente leicht und sicher bis auf ein hunderttausendstel Volt angeben. An das dabei benutzte Galvanometer waren nur geringe Anforderungen zu stellen; es genügte ein gewöhnliches Siemens'sches Galvanometer mit Glockenmagnet, das durch einen in der Nähe befindlichen Magnetstab astasirt war.

§ 4. *Reproducirbarkeit und Constanz der H-Form.* Die ersten H-förmigen Elemente mit reinen Chemikalien wurden im November 1891 hergestellt. Das in ihnen benutzte Zink war im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt durch Electrolyse gereinigt und dann destillirt; das benutzte Quecksilber wurde zweimal destillirt. Das Zinksulfat war in einigen

Fällen durch Kochen mit Zinkoxyd, meistens jedoch nach dem in den unten folgenden „Vorschriften etc.“ näher beschriebenen electrolytischen Verfahren gereinigt; das Quecksilberoxydulsulfat war von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und konnte ohne weiteres verwandt werden. Diese Elemente wurden kurz nach ihrer Herstellung bereits untereinander und mit anderen verunreinigte Bestandtheile enthaltenden Elementen verglichen. Um jedoch ein besseres Bild von der Reproducirbarkeit und Constanz der electromotorischen Kraft der regelrecht zusammengesetzten H-förmigen Elemente zu geben, theilen wir hier die Ergebnisse von späteren Messungen mit, welche auch auf eine Anzahl inzwischen hergestellter Elemente gleicher Form ausgedehnt wurden, deren Bestandtheile neu bezogen und dann dem üblichen Reinigungsverfahren unterworfen waren. Alle diese Elemente wurden in den Monaten Januar bis April des Jahres 1893 untereinander verglichen. Sie wurden in geeigneten Sätzen nach einander in ein Erdölbad gesetzt, das dauernd die H-förmigen Elemente Nr. 4, 6 und 7 und einige anders geformte enthielt. Das Bad hatte an einem Orte Aufstellung gefunden, an dem es nur äusserst geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt war. Die einzelnen Elemente wurden dann in der bekannten Weise an mehreren hintereinanderfolgenden Tagen mit einem der dauernd im Bade befindlichen Elemente verglichen. Ebenso wurden während der ganzen Zeit die Differenzen bestimmt, welche zwischen den electromotorischen Kräften der dauernd im Bade aufgestellten Elemente herrschten, und aus der Unveränderlichkeit derselben auf die Constanz des absoluten Betrages der electromotorischen Kraft dieser Elemente geschlossen.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der gefundenen Ergebnisse in hunderttausendstel Volt. Sie enthält für jedes Element drei Messungen, die zu Mittelwerthen zusammengefasst sind. Für die älteren Elemente, welche bis Januar 1892 hergestellt sind, ist aus diesen Werthen wiederum ein Mittel gebildet, und als Endergebniss sind die Abweichungen der electromotorischen Kraft der einzelnen Elemente von diesem als Normalwerth geltenden Mittel mitgetheilt.

Obwohl also die untersuchten Elemente zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Materialien hergestellt waren,





so zeigt doch die electromotorische Kraft keines derselben eine Abweichung vom Normalwerthe, der 0,0001 Volt überschreitet. Die mittlere Abweichung der electromotorischen Kraft vom Normalwerthe beträgt  $\pm 0,00004$  Volt, und nur die beiden Elemente Nr. 69 und 70 zeigen eine diesen Betrag erheblich überschreitende Abweichung, die weiter unten erklärt werden soll. *Hiernach weicht die electromotorische Kraft der mit gut gereinigten Chemikalien hergestellten H-förmigen Clark'schen Elemente nicht um 0,0001 Volt von ihrem Sollwerthe ab und hat im Laufe von  $1\frac{1}{2}$  Jahren keine Veränderung erlitten, die 0,0001 Volt übersteigt.*

Ueber die Entstehung der am 8. und 9. Februar d. J. hergestellten Elemente sind noch einige Bemerkungen hinzuzufügen. Den bisher behandelten H-förmigen Elementen haftet der Mangel an, dass sie nur am Orte ihrer Herstellung zu benutzen sind, da beim Versenden leicht Theile der negativen Electrode zur positiven gelangen können. Dies ist ausgeschlossen, wenn man das ganze Gefäss des Elementes, soweit es nicht durch die Electroden eingenommen wird, mit der Paste füllt, und das flüssige Quecksilber durch ein amalgamirtes Platinblech ersetzt. Die Paste besitzt hinreichende Widerstandsfähigkeit, um auszuschliessen, dass sich etwa lösende Theile des festen Zinkamalgams sie durchdringen und zur positiven Electrode gelangen. Die Einführung eines amalgamirten Platinbleches an Stelle des Quecksilbers hat keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft.

Die electromotorische Kraft solcher Elemente, in denen die Paste das Zink unmittelbar berührt, ist im allgemeinen um etwa 0,0001 Volt kleiner als diejenige der H-förmigen Elemente in der üblichen Ausführung. Sie zeigt jedoch häufig erhebliche Abweichungen von diesem Normalwerthe, die sprunghaft auftreten und ebenso plötzlich wieder verschwinden. Diese Unregelmässigkeiten sind wohl auf die unmittelbare Berührung zwischen Zinkamalgam und Paste zurückzuführen. Das erstere wird hierbei allmählich gelöst und dafür metallisches Quecksilber und Zinksulfat gebildet. Es ist anzunehmen, dass dieser chemische Process die plötzlich auftretenden Aenderungen in der electromotorischen Kraft des Elementes hervorruft.

Diesem Uebelstande wurde dadurch erfolgreich abgeholfen, dass man vor dem Einfüllen der Paste das Zinkamalgam mit einer Schicht von Zinksulfatkrystallen überdeckte, welche für erstere eine schwer durchdringbare Wand bilden. Bei dieser Art der Füllung sind die oben beschriebenen Störungen niemals bemerkt worden, und sie wurde deshalb in den unten folgenden „*Vorschriften etc.*“ als zweckmässig empfohlen, um die Elemente von der dort angegebenen Form zum Versenden geeignet zu machen.

In dieser Weise sind die Elemente Nr. 65, 67, 71 und 72 hergestellt, während die Elemente Nr. 69 und 70 in der üblichen Weise das Quecksilberoxydulsulfat nur an der positiven Electrode enthalten. Man sieht aus den mitgetheilten Messungsergebnissen, dass, während die electromotorische Kraft der vier zuerst genannten Elemente um wenige hunderttausendstel Volt höher oder niedriger als der Normalwerth ist, diejenige von Nr. 69 und 70 ihn um nahezu 0,0001 Volt überschreitet. Es rührt dies wohl daher, dass die Messungen nicht allzulange Zeit nach der Herstellung der Elemente vorgenommen wurden, und ist aus dem verschiedenen Gehalt der Zinksulfatlösung an gelöstem Quecksilberoxydulsulfat zu erklären. Denn wenn auch die Hauptwirksamkeit des letzteren Salzes in der Depolarisation der positiven Electrode besteht, so dürfte es doch auch nicht ohne Einfluss auf die negative Electrode sein, da es das Bestreben hat, sie aufzulösen und dafür metallisches Quecksilber zu bilden. Bei den Elementen, die nur an der positiven Electrode Quecksilberoxydulsulfat enthalten, wird jedenfalls längere Zeit vergehen, bis sich die Zinksulfatlösung mit diesem Salze gesättigt hat, als bei den Elementen, in denen es sich über der negativen Electrode befindet und nur durch eine Schicht von Zinksulfatkrystallen von ihr getrennt ist. Es ist daher wohl die Annahme berechtigt, dass die Zeit, die zwischen der Herstellung der Elemente Nr. 69 und 70 und der Messung ihrer electromotorischen Kraft verfloss, noch nicht genügte, um gelöste Theile des Quecksilberoxydulsulfates zur negativen Electrode gelangen zu lassen, während die übrigen vier gleichzeitig hergestellten Elemente bereits einen endgültigen Zustand erreicht hatten. Um zu bewirken, dass die Elemente, bei denen nur

die positive Electrode mit der Paste überdeckt ist, schneller den endgültigen Werth ihrer electromotorischen Kraft annehmen, kann man das Zinksulfat vor seiner Verwendung mit Quecksilberoxydsulfat sättigen, wie es auch in den „*Vorschriften etc.*“ empfohlen ist.

Dass die Elemente kurz nach ihrer Herstellung eine höhere electromotorische Kraft besitzen, die jedoch allmählich auf den richtigen Weg sinkt, soll auch durch eine Messungsreihe bewiesen werden, die an den Elementen Nr. 52, 53, 54 und 55 sofort nach ihrer Herstellung vorgenommen wurde. Die Elemente sind am 19. Mai 1892 in der gewöhnlichen Weise hergestellt und standen wieder mit den Normalen, an die sie angeschlossen wurden, in einem gemeinsamen Erdölbade, das vor Temperaturschwankungen geschützt war. Tabelle 2 enthält die Abweichungen ihrer electromotorischen Kraft vom Normalwerthe in hunderttausendstel Volt.

Tabelle 2.

Verhalten der H-förmigen Elemente kurz nach ihrer Herstellung.

Tag der Beobachtung		19. Mai	20. Mai	21. Mai	23. Mai	25. Mai	29. Mai	31. Mai	7. Juni	17. Juni
Normalwerth der electromotorischen Kraft	Nr. 52	-29	-28	-25	-21	-15	-11	-11	-11	-11
	Nr. 53	-28	-26	-25	-22	-14	-9	-11	-10	-10
vermindert um die electromotorische Kraft von	Nr. 54	-29	-29	-26	-21	-15	-9	-9	-11	-10
	Nr. 55	-24	-23	-20	-12	-12	-11	-13	-9	-9

Ob die anfänglichen Differenzen ausschliesslich darauf zurückzuführen sind, dass das Quecksilberoxydsulfat noch nicht völlig in Wirksamkeit getreten ist, erscheint zweifelhaft. Jedenfalls geht hieraus hervor, dass endgültige Werthe für die electromotorische Kraft, die auf 0,0001 Volt verbürgt werden können, keineswegs vor Ablauf eines Monats nach Herstellung der Elemente mitgetheilt werden sollten.

§ 5. *Einfluss der Verunreinigungen.* Nachdem wir gesehen haben, dass bei Verwendung gereinigter Chemikalien keine Schwierigkeit besteht, H-förmige Elemente herzustellen, deren electromotorische Kraft nicht um 0,0001 Volt vom Sollwerthe

abweicht, wollen wir jetzt den Einfluss von Verunreinigungen in ihren Bestandtheilen und von sonstigen kleinen Abänderungen in ihrer Herstellungsweise auf die electromotorische Kraft besprechen und daraus ableiten, wofür man bei der Zusammensetzung der Elemente besonders Sorge zu tragen hat.

Die angestellten Versuche betreffen hauptsächlich das Zink und das Zinksulfat. Das Quecksilber wurde nicht näher untersucht, da es bekannt ist, dass seine Stellung in der Spannungsreihe durch geringen Zusatz mehr positiver Metalle sehr beeinflusst wird, während die mehr negativen Metalle in dieser Hinsicht wirkungslos sind. Ebenso wurde dem Quecksilberoxydsulfat keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da die Reindarstellung der Quecksilbersalze keine Schwierigkeit bietet und die Anwesenheit des Oxydsalzes durch die Verreibung des Oxydsalzes mit metallischem Quecksilber ausgeschlossen ist.

In Tabelle 3 sind diejenigen H-förmigen Elemente aufgeführt, deren Zusammensetzung Abweichungen von der normalen aufweist. Sie sind sämmtlich in der Zeit zwischen December 1891 und März 1892 hergestellt.

Tabelle 3.

## H-förmige Elemente von nicht normaler Zusammensetzung.

Bezeichnung	Art der abweichenden Zusammensetzung.
Nr. 11	Das $\text{ZnSO}_4$ (von Kahlbaum) ist nicht weiter gereinigt;
Nr. 12	
Nr. 16	
Nr. 17	
Nr. 19	
Nr. 20	das $\text{ZnSO}_4$ enthält auf 99 Theile 1 Theil $\text{FeSO}_4$ ;
Nr. 21	das $\text{ZnSO}_4$ enthält auf 99 Theile 1 Theil $\text{MgSO}_4$ ;
Nr. 22	
Nr. 23	
Nr. 24	das Zn-Amalgam ist vor dem Einfüllen in heissflüssigem Zustande mit Mg-Stücken verrührt;
Nr. 25	
Nr. 26	
Nr. 29	
Nr. 30	das Zn-Amalgam enthält auf 95 Theile Zn 5 Theile Mg;
Nr. 31	das Zn-Amalgam ist mit Kahlbaum'schen Zn I zubereitet;
Nr. 32	
Nr. 33	das Zn-Amalgam enthält auf 95 Theile Zn 5 Theile Na;
Nr. 34	
Nr. 35	das Zn-Amalgam ist mit gewöhnlichem Zinkblech zubereitet;
Nr. 36	
	das Zn-Amalgam enthält auf 95 Theile Zn 5 Theile Cd;

Bezeichnung	Art der abweichenden Zusammensetzung
Nr. 37	das Zn-Amalgam enthält auf 95 Theile Zn 5 Theile Fe;
Nr. 38	
Nr. 39	
Nr. 40	
Nr. 41	das Zn-Amalgam enthält auf 95 Theile Zn 5 Theile Pb;
Nr. 42	
Nr. 44	das Zn-Amalgam enthält auf 95 Theile Zn 5 Theile As;
Nr. 45	
Nr. 46	das Hg ist electrolytisch gewonnen;
Nr. 47	
Nr. 48	das $\text{ZnSO}_4$ ist mit $\text{ZnO}$ übersättigt;
Nr. 49	
Nr. 50	das Zn (gereinigt und destillirt) ist nur oberflächlich amalgamirt;
Nr. 51	
	das Zn (Kahlbaum'sches Zn I) ist nur oberflächlich amalgamirt.

Alle diese Elemente wurden kurz nach ihrer Zusammenstellung mit älteren Elementen verglichen, die nach Angaben des Hrn. Feussner hergestellt waren und unten näher beschrieben werden sollen. Da jedoch die einzelnen Messungen schlecht aufeinander bezogen werden können wegen der Unregelmässigkeit, mit der die electromotorische Kraft der benutzten Normalen der Temperatur folgt, so sollen hier die Ergebnisse späterer Vergleichen mitgetheilt werden, welche im April 1892 an den oben aufgeführten und an einigen normal hergestellten, gleichfalls H-förmigen Elementen ausgeführt wurden. Beide Arten von Elementen wurden in geeigneten Sätzen mit Element Nr. 21 in ein gemeinsames Erdölbad gesetzt und der Reihe nach mit ihm verglichen. Temperaturschwankungen des Bades, die zufolge seiner Aufstellung stets sehr gering waren, sind ohne Einfluss auf das Ergebniss der Messung, da die electromotorische Kraft aller dieser Elemente, wie später gezeigt wird, in gleicher Weise der Temperatur folgt.

Von der Vergleichung mussten die Elemente Nr. 10 und 11 ausgeschlossen werden, da ihr Stromkreis infolge von Gasentwicklung an der negativen Electrode unterbrochen war. Sie enthielten ungereinigte Zinksulfatlösung, in der Spuren freier Säure nachgewiesen werden konnten. Diese hatten Theile der Zinkelectrode gelöst, und das dabei entwickelte Wasserstoffgas hatte die Schicht von Zinksulfatkrystallen, welche die negative Electrode überdeckt, in die Höhe geschoben. Die Messungen, welche kurz nach der Zusammenstellung an diesen

Elementen vorgenommen waren, ergaben, dass ihre electromotorische Kraft um etwa 0,0005 Volt unter der normalen lag. Für jedes der übrigen Elemente und für einige normal hergestellte Elemente sind in Tabelle 4 die Ergebnisse dreier Vergleichen mit Nr. 21 mitgetheilt, die an verschiedenen meist aufeinander folgenden Tagen angestellt wurden. Sie sind zu einem Mittel zusammengefasst. Aus den mittleren Differenzen der electromotorischen Kraft der normal hergestellten Elemente Nr. 8, 9, 12, 27, 28, 29 und 30 gegen Nr. 21 wurde wieder das Mittel genommen, und aus den früher gewonnenen Zahlen die Differenz der einzelnen Elemente gegen diesen als Normalwerth der electromotorischen Kraft betrachteten Mittelwerth abgeleitet.

Unterschiede der electromotorischen Kraft der einzelnen Elemente gegen den Normalwerth, welche 0,0001 Volt überschreiten, finden demnach nur statt für die Elemente No. 19 und 20, bei denen dem Zinksulfat Magnesiumsulfat zugesetzt ist, für die Elemente Nr. 23 und 25 und Nr. 31 und 32, deren negative Electrode Beimengungen von mehr positiven Metallen als Zink (Magnesium bez. Natrium) enthält, und für einige der Elemente Nr. 48 bis 51, bei denen das Zink nur oberflächlich amalgamirt ist. Zu erwähnen ist noch, dass bei den kurz nach der Zusammensetzung angestellten Messungen die electromotorische Kraft der beiden anderen Elemente Nr. 33 und 34 mit magnesiumhaltigem Zink erhebliche Abweichungen vom normalen Werthe zeigte, die allmählich verschwunden sind, während die electromotorische Kraft von Nr. 21 und 22 von Anfang an den richtigen Werth hatte, und daher anzunehmen ist, dass sich das Magnesium beim Verrühren mit dem heiss flüssigen Amalgam nicht in ihm gelöst hat. Im übrigen stimmen die hier mitgetheilten Ergebnisse wesentlich mit den kurz nach der Zusammensetzung der Elemente gefundenen überein, und geben zu folgenden Bemerkungen Anlass.

Das käufliche Zink enthält keine positiveren Metalle, die störend auf die electromotorische Kraft des Elementes wirken könnten. Vermeidet man die Unregelmässigkeiten, welche eine oberflächliche Amalgamirung mit sich bringt, durch Verwendung eines festen Amalgams, so dürfte bei Verwendung des käuflichen, chemisch reinen Zinks die negative Electrode des Elementes weiter keine Fehlerquellen in sich bergen.

Tabelle 4.  
Einfluss der Verunreinigungen.

Bezeichnung		Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
		8	9	12	16	17	19	20	21	22	23	24	25	26			
Electromotorische Kraft vermindert um	die electro-motorische Kraft von Nr. 21	7	5	6	9	4	21	20	0	1	39	2	401	2			
	1. Messung	7	5	6	9	4	21	20	0	1	39	2	401	2			
	2. "	8	4	4	4	0	20	18	0	0	37	4	424	1			
	3. "	7	3	4	4	1	21	19	0	1	38	7	476	1			
	Mittel	7	4	5	6	2	21	19	0	1	38	4	434	1			
den Normalwerth der electromotorischen Kraft		2	1	0	1	3	26	24	5	4	43	9	429	6			
Bezeichnung		Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38				
Electromotorische Kraft vermindert um	die electro-motorische Kraft von Nr. 21	5	5	5	7	29	22	0	2	2	2	9	8				
	1. Messung	5	5	5	7	29	22	0	2	2	2	9	8				
	2. "	5	6	6	7	31	24	3	3	3	2	9	8				
	3. "	6	5	4	6	29	24	4	4	3	3	9	8				
	Mittel	7	5	5	7	30	23	2	3	3	1	9	8				
den Normalwerth der electromotorischen Kraft		0	0	0	2	25	18	3	2	8	4	4	3				
Bezeichnung		Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
		39	40	41	42	44	45	46	47	48	49	50	51				
Electromotorische Kraft vermindert um	die electro-motorische Kraft von Nr. 21	0	4	4	7	13	16	2	2	27	6	12	19				
	1. Messung	0	4	4	7	13	16	2	2	27	6	12	19				
	2. "	4	4	6	4	12	11	2	0	27	7	11	19				
	3. "	3	4	4	6	11	10	3	1	23	4	11	18				
	Mittel	2	4	5	6	12	12	2	1	26	6	11	19				
den Normalwerth der electromotorischen Kraft		3	1	0	1	7	7	7	6	31	1	16	24				



Zu bemerken ist jedoch noch, dass die Verunreinigungen des Zinks durch negativere Metalle Lokalströme von so geringer Stärke erzeugen können, dass sie auf die electromotorische Kraft des Elementes noch ohne merklichen Einfluss sind, jedoch nach längerer Zeit zur Entstehung kleiner Gasbläschen Veranlassung geben, die dann schliesslich die Electrode vom Electrolyten trennen. Während bei Verwendung reinsten Zinks und neutraler Zinksulfatlösung diese Gasentwicklung an den hergestellten Elementen bisher noch nicht bemerkt werden konnte, trat sie trotz Verwendung derselben Zinksulfatlösung bei fast allen Elementen mit verunreinigtem Zink und besonders bei den Elementen mit arsenhaltigem Zink auf. Man thut daher gut, auf die Reinheit des Zinks grosse Sorgfalt zu legen.

Gutes käufliches Zinksulfat hat niemals so starke Beimengungen anderer Salze enthalten, dass durch dieselben die electromotorische Kraft des Elementes beeinflusst werden könnte. Streng zu beachten ist jedoch, dass das Zinksulfat völlig neutral ist. Die Anwesenheit freier Säure erniedrigt, wie wir im ersten Theile gesehen, die electromotorische Kraft um einige zehntausendstel Volt und ruft eine Gasentwicklung an der negativen Electrode hervor, die bei der hier gewählten Form des Elementes eine Unterbrechung seines Stromkreises herbeiführen kann.

Das als positive Electrode dienende Quecksilber muss natürlich möglichst rein sein und liefert dieselben Ergebnisse, ob es destillirt oder electrolytisch gewonnen ist. Das erste Verfahren ist jedoch das einfachere.

Das käufliche Quecksilbersilberoxydsulfat bietet keine Schwierigkeiten. Es wirkt nur soweit auf die electromotorische Kraft, als es gelöst ist. Da es selbst fast unlöslich ist, kann man leicht die störenden Beimengungen durch Auswaschen entfernen. Man hat besonders darauf zu achten, dass es keine freie Säure enthält und dass es durch zu starkes Auswaschen nicht basisch und dadurch gelb gefärbt wird. Etwa beigemengtes Quecksilberoxydsulfat wird durch Verreiben mit Quecksilber in das Oxydsalz verwandelt und unschädlich gemacht. Bezüglich näherer Einzelheiten über die Behandlung der im Elemente zu verwendenden Chemikalien wird auf die dieser folgenden Mittheilung verwiesen.

Aus dem Gesagten folgt, dass sich bei der Zusammensetzung des H-förmigen Clark'schen Elementes ohne grössere Schwierigkeiten die störenden Einflüsse ausschliessen lassen, welche Abweichungen seiner electromotorischen Kraft vom normalen Werthe um mehr als 0,0001 Volt bedingen könnten.

§ 6. *Eigenschaften anders geformter Elemente.* Alle bisherigen Untersuchungen bezogen sich auf H-förmige Clark'sche Elemente, wir wenden uns jetzt zur Betrachtung anders geformter Elemente und wollen feststellen, in welchem Umfange ihre Eigenschaften constant und reproducirbar sind. Wir behandeln zunächst die von Hrn. Feussner angegebene und durch Fig. 3 dargestellte Form, über welche hier umfangreiche Erfahrungen vorliegen. Als positive Electrode dient in ihm ein amalgamirtes Platinblech, zu welchem ein durch ein Glasrohr geschützter Platindraht führt. Das Platinblech ist von der Paste umgeben und mit dieser in einer Thonzelle untergebracht, die verhindert, dass Theile der negativen Electrode zur positiven gelangen können. Der Zinkstab ist unten umgebogen; den verticalen Theil schützt ein Glasrohr, welches mit Paraffin ausgegossen ist, vor der Berührung mit der Zinksulfatlösung; der horizontale Theil ist amalgamirt und wird von Zinksulfatkrystallen überdeckt. Den übrigen Theil des Gefässes füllt concentrirte Zinksulfatlösung aus. Zum Verschluss des Elementes dient ein Kork, in dem auch die Thonzelle und der Zinkstab befestigt sind. Derselbe ist zur besseren Dichtung mit einer harzigen Masse überschüttet und vor der Berührung mit dem Zinksulfat durch eine auf letzteres gegossene Paraffinschicht geschützt.

Von diesen Elementen wurde hier eine grosse Anzahl verfertigt, und es soll im Folgenden über Messungen berichtet werden, die an einigen derselben angestellt wurden. Von der Constanz der electromotorischen Kraft dieser Elemente dürften die in Tafel 5 mitgetheilten Messungsergebnisse ein Bild geben. Nr. 72 und 74 sind zwei beliebig ausgewählte Elemente dieser

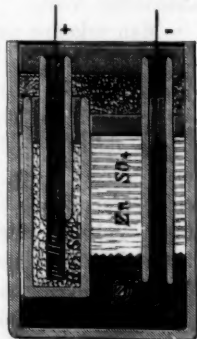


Fig. 3.

Form, die wenigstens ein Jahr vor Anstellung der ersten hier mitgetheilten Messungen gefertigt waren. Sie standen während der gesammten Dauer aller hier beschriebenen Messungen mit drei H-förmigen Elementen Nr. 4, 6 und 7 in einem gemeinsamen Erdölbade von möglichst constanter Temperatur. An jedem Tage, an dem zu irgend einem Zwecke Messungen an anderen Elementen vorgenommen wurden, fanden auch Vergleichen dieser Elemente unter einander statt. Aus der grossen Reihe der so erhaltenen Zahlen sind nur solche ausgewählt, welche in Zeitpunkten gewonnen wurden, die um etwa drei Monate auseinander liegen, Tabelle 5 enthält die Ergebnisse; die eingetragenen Zahlen bedeuten wieder hunderttausendstel Volt.

Man erkennt aus den mitgetheilten Zahlen, dass die *electromotorische Kraft der Feussner'schen Elemente um mehrere zehntausendstel Volt höher als die der H-förmigen ist, und dass sie gewissen, wohl auf Temperatureinflüsse zurückzuführenden Schwankungen unterliegt*. Für alle Elemente der zuerst genannten Form wurde diese höhere electromotorische Kraft gefunden, welche diejenige der H-förmigen Elemente im Mittel um etwa 0,0003 Volt übersteigt. Die verschiedenen Werthe, welche für die Differenz der beiden Arten von Elementen gefunden wurden, sind darauf zurückzuführen, dass die Temperaturverhältnisse vor und bei den Messungen zu den verschiedenen Zeiten nicht dieselben waren. Wir werden auf diesen Punkt am Schlusse dieser Mittheilung noch einmal zurückkommen. Trotzdem die Elemente aufs sorgfältigste vor Temperaturänderungen geschützt waren, könnte man also doch ihre electromotorische Kraft bei weitem nicht auf 0,0001 Volt verbürgen. Sie schwankt um einen Mittelwerth und ist höher oder tiefer als dieser, je nachdem die Messungen in einer Periode langsam steigender oder fallender Temperatur vorgenommen sind. Könnte man auch die geringsten Temperaturänderungen ausschliessen, so dürfte nach allen hier gesammelten Erfahrungen *die electromotorische Kraft der Feussner'schen Elemente wohl die gleiche Constanz wie diejenige der H-förmigen Elemente besitzen, wenn bei Herstellung beider dieselbe Sorgfalt angewendet ist*.

Um einen ungefähren Begriff zu geben, mit welcher

Tabelle 4.  
Vergleichung Feussner'schner und H-förmiger Elemente.

Tag der Beobachtung	20. April 1892	21. April 1892	22. April 1892	21. Juli 1892	22. Juli 1892	23. Juli 1892	25. Oct. 1892	31. Oct. 1892	1. Nov. 1892
Temperatur in Grad	14,6	14,4	14,9	17,2	17,2	17,4	14,1	16,1	16,4
Electromotorische Kraft von Nr. 4	- 30	- 34	- 32	- 28	- 30	- 30	- 35	- 64	- 64
vermindert um diejenige von Nr. 7	- 44	- 49	- 51	- 34	- 36	- 39	- 41	- 67	- 70
	0	1	0	+ 6	+ 4	+ 2	+ 3	- 6	3
	- 2	- 3	0	+ 4	0	0	- 3	- 3	0

Tag der Beobachtung	28. Jan. 1893	30. Jan. 1893	31. Jan. 1893	14. April 1893	17. April 1893	19. April 1893	12. Juli 1893	13. Juli 1893	14. Juli 1893
Temperatur in Grad	16,8	16,2	16,4	18,9	18,3	19,1	20,3	20,7	20,8
Electromotorische Kraft von Nr. 4	- 93	- 77	- 81	- 59	- 49	- 47	- 47	- 49	- 51
vermindert um diejenige von Nr. 7	- 92	- 80	- 86	- 51	- 42	- 40	- 44	- 43	- 42
	+ 3	+ 4	+ 1	- 2	+ 3	+ 2	- 6	- 4	- 5
	- 2	- 3	- 2	0	0	0	- 3	- 4	- 4

Genaugigkeit sich die electromotorische Kraft der Feussner'schen Elemente reproduciren lässt, werden im Folgenden die Ergebnisse einer Vergleichung von 11 am 9. Juli v. J. hergestellten Elementen dieser Form mit einem älteren gleichgeformten Elemente mitgetheilt, dessen electromotorische Kraft den für diese Elemente normalen Betrag hatte. Die zu vergleichenden Elemente standen in einem gemeinsamen Erdöl-bade von möglichst constanter Temperatur. Tabelle 5 enthält die gemessenen Differenzen in hunderttausendstel Volt.

Tabelle 5.

Reproducirbarkeit der Feussner'schen Elemente.

		Electromotorische Kraft eines älteren Feussner'schen Elementes vermindert um diejenige von										
Bezeichnung der Elemente		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Tag der Beobach- tung	12. Juli 1892	+30	+13	+23	+11	+29	+30	+13	+29	+19	+13	+15
	13. Juli 1892	+30	+15	+27	+13	+30	+32	+13	+30	+21	+15	+21
	15. Juli 1892	+34	+19	+30	+15	+30	+34	+13	+29	+19	+13	+17
	16. Juli 1892	+30	+15	+29	+9	+25	+30	+8	+25	+6	+2	+6
Mittel		+31	+16	+27	+12	+28	+32	+12	+28	+16	+11	+15

Sämmtliche neu hergestellten Elemente haben im Mittel eine um etwa 0,0002 Volt niedrigere electromotorische Kraft als das ältere Element derselben Form, zeigen jedoch von diesem Mittelwerth nur Abweichungen, die im Mittel unter 0,0001 Volt bleiben. Auch bei anderen Elementen dieser Form zeigt sich, dass ihre electromotorische Kraft im Gegensatz zu derjenigen der H-förmigen Elemente anfangs einen niedrigeren Werth als später besitzt. Bei der Herstellung dieser Elemente wurde jedoch nicht immer eine so gute Uebereinstimmung erzielt wie in dem hier mitgetheilten Falle. Obwohl stets die grösste Sorgfalt bei der Zusammensetzung der Elemente angewandt wurde, zeigten sich dennoch häufiger Unterschiede in der electromotorischen Kraft der gleichzeitig hergestellten Elemente, die mehrere zehntausendstel Volt betrugen, sodass *in Anbetracht ihrer Reproducirbarkeit die H-förmigen Elemente den Feussner'schen unbedingt vorzuziehen sind.*

Wir gehen jetzt zu der in England allgemein üblichen von Latimer Clark im Jahre 1874 angegebenen Form des

Clark'schen Elementes über, die in Fig. 4 abgebildet ist. Das Gefäß des Elementes ist ein cylindrisches Glas, auf dessen Boden sich Quecksilber als positive Electrode befindet. Sie ist mit der Paste und diese mit Zinksulfatkrystallen überdeckt. Der obere Theil des Gefäßes ist mit concentrirter Zinksulfatlösung gefüllt, in welche die negative Electrode, ein amalgamirter Zinkstab, taucht. Den Verschluss des Gefäßes bildet ein Kork, der zur bessern Dichtung mit einer harzigen Masse, „marine glue“ genannt, übergossen ist. Er trägt den Zinkstab und einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht, der zum Quecksilber führt.



Fig. 4.

Die Nachtheile dieser Form fallen sofort ins Auge. Einmal können leicht Theile des Zinkstabes in das Quecksilber fallen und werden eine wesentliche Veränderung der electromotorischen Kraft des Elementes verursachen. Zum andern befinden sich nicht alle Theile des Zinkstabes in gesättigter Zinksulfatlösung. Die durch den letzten Umstand bedingten Abweichungen der electromotorischen Kraft vom richtigen Werthe werden sich besonders bei starkem Steigen der Temperatur geltend machen.

Ueber den Ursprung und die Herstellung der im Nachstehenden behandelten Elemente dieser Form ist Folgendes zu bemerken. Die mit  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  und  $E_4$  bezeichneten Elemente, sowie zwei andere gleicher Form, welche die Reise von England nach hier nicht überstanden, verdanke ich der Güte des Hrn. Glazebrook. Sie sind in Cambridge zusammengesetzt. Die Elemente I bis V sind hier Anfang September 1892 unter Befolgung der englischen Vorschriften gefertigt. Sie unterscheiden sich jedoch von den englischen Elementen dadurch, dass bei ihnen der obere Theil des geraden, gut amalgamirten Zinkstabes durch ein mit Paraffin ausgegossenes Glasrohr geschützt ist.

Diese Elemente wurden nun in der üblichen Weise mit einer Reihe normal hergestellter H-förmiger Elemente verglichen, die mit ihnen in einem gemeinsamen Erdölbade von

constanter Temperatur standen. Tabelle 6 enthält die Ergebnisse der Messungen, die sich über einen Zeitraum von 9 Monaten erstrecken. Die Abweichungen der electromotorischen Kraft vom Normalwerthe sind in hunderttausendstel Volt mitgetheilt. Am Element  $E_3$  und V konnten an einigen Tagen keine Messungen angestellt werden, da sich die Drähte, welche zu den Polen derselben führten, gelöst hatten und ohne Störung der übrigen Elemente nicht wieder befestigt werden konnten.

Tabelle 6.

Constanz und Reproducirbarkeit der englischen Elemente.

Tag der Beobachtung	Normalwerth der electromotorischen Kraft vermindert um die electromotorische Kraft von								
	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	I	II	III	IV	V
14. Sept. 1892	+ 50	+ 54	-10	+ 17	-23	- 25	+ 52	+ 55	- 15
15. Sept. 1892	+ 49	+ 29	-16	+ 13	-23	- 22	+ 55	+ 59	- 17
31. Oct. 1892	+ 7	- 19	-21	- 15	- 3	+ 13	+ 42	+ 6	+ 21
1. Nov. 1892	+ 6	- 25	—	- 15	- 3	+ 14	+ 42	+ 6	+ 23
10. Nov. 1892	+257	0	—	+167	- 7	+101	+131	+158	+148
12. Nov. 1892	+205	+141	—	+101	-14	+ 72	+ 72	+100	+ 97
19. April 1893	+265	+534	- 5	+150	- 0	+132	+ 29	+521	—
14. Juni 1893	+188	+ 50	- 8	+ 96	- 4	+ 86	+ 32	+274	—
17. Juni 1893	+367	+ 44	-11	+ 80	+ 1	+ 93	+ 36	+240	—

Hiernach bestehen sowohl zwischen den gleichzeitig bestimmten Werthen der electromotorischen Kraft der verschiedenen Elemente erhebliche Abweichungen, als auch zwischen den an verschiedenen Tagen gemessenen Werthen der electromotorischen Kraft der einzelnen Elemente. Die Unregelmässigkeiten, die sich an den in England hergestellten Elementen geltend machen, könnten darin begründet sein, dass sie durch die Ueberführung nach hier gelitten hätten. Da sich jedoch die hier mit grösster Sorgfalt hergestellten Elemente (das mit I bezeichnete vielleicht ausgenommen) in gleicher Weise verhielten, während über 100 hier hergestellte Elemente anderer Form niemals derartige Unterschiede aufwiesen, so dürften diese Unregelmässigkeiten doch wohl in der ganzen Anordnung des Elementes begründet sein. Die eigentliche Ursache dafür ist schwer anzugeben, da wohl verschiedene Einflüsse gleichzeitig störend wirken, die nicht voneinander zu trennen sind. Da die electromotorische Kraft fast durchweg zu niedrig ist, so dürfte die hauptsächliche Ursache für diese Abweichungen



vielleicht darin zu suchen sein, dass sich selbst beim ruhigen Stehen des Elementes Theilchen vom Zink ablösen und zur positiven Electrode gelangen. Hierdurch würde die electromotorische Kraft anfangs eine Erniedrigung erfahren, allmählich jedoch ihren richtigen Werth wieder annehmen, da durch die Wirkung der Paste das Zink an der Oberfläche der positiven Electrode gelöst wird. Wie dem auch sei, jedenfalls beweisen die oben mitgetheilten Zahlen, dass das Clark'sche Element in der vom Board of Trade empfohlenen Form hinsichtlich der Reproducirbarkeit und Constanz seiner electromotorischen Kraft keineswegs die Anforderungen erfüllt, die an ein Normal für die Spannung zu stellen sind, während es in der H-Form den weitgehendsten Ansprüchen genügt.

§ 7. Einfluss der Temperatur auf die electromotorische Kraft. Haben wir bisher die Unterschiede der electromotorischen Kraft von verschieden geformten Elementen festgestellt, die sich auf gleicher Temperatur befanden, so wollen wir jetzt das Verhalten der electromotorischen Kraft dieser Elemente bei verschiedenen Temperaturen feststellen. Zu diesem Zwecke setzte man eine Anzahl verschieden geformter Elemente in einem gemeinsamen Erdölbade, das in einem Rohrbeck'schen Thermostaten mit Thermoregulator Aufstellung fand, verschiedenen Temperaturen aus. Die electromotorische Kraft dieser Elemente wurde mit derjenigen eines anderen verglichen, das wieder mit einer Anzahl verschieden geformter Elemente in einem anderen gemeinsamen Erdölbade von möglichst constanter Temperatur aufgestellt war. Dieses Element schloss man vor jeder Vergleichung mit den auf veränderlicher Temperatur befindlichen Elementen an die übrigen mit ihm im gemeinsamen Bade stehenden Elemente an. Aus der Unveränderlichkeit der so gemessenen Differenzen der einzelnen dieser Elemente wurde auf die Constanz des absoluten Betrages der electromotorischen Kraft geschlossen, auf welche diejenigen der im anderen Bade befindlichen Elemente bei verschiedenen Temperaturen bezogen wurden. Die Bäder enthielten H-förmige Elemente gewöhnlicher Zusammensetzung, Elemente, bei denen die Paste beide Electroden bedeckt, und Feussner'sche Elemente. Die englischen Elemente wurden nicht mit zu dieser Untersuchung herangezogen, da sie sich zu der Zeit

noch nicht in meinem Besitze befanden. Zur Bestimmung der Temperatur der Bäder dienten in der Reichsanstalt geprüfte Fuess'sche Thermometer, welche in zehntel, bezw. fünftel Grad getheilt waren und ohne Beeinflussung der Temperatur der Bäder abgelesen werden konnten. Die Vergleichung der electromotorischen Kräfte der im Thermostaten aufbewahrten Elemente mit den auf constanter Temperatur befindlichen wurde erst dann vorgenommen, wenn die Temperatur im Thermostaten mehrere Tage einen constanten Werth gehabt hatte. Es wurden dann diese Messungen für dieselbe Temperatur an mehreren, gewöhnlich drei aufeinanderfolgenden Tagen wiederholt. Die einzelnen Temperaturen, bei denen gemessen wurde, lagen zwischen 12 und 28° und waren um etwa 3° voneinander entfernt. Anfangs wurde bei steigender, später bei fallender Temperatur beobachtet. Die Temperatur änderte sich in beiden Bädern von einem zum anderen Tage selten um mehr als einen Grad; während einer Messungsreihe blieben die Schwankungen gewöhnlich unter einem zehntel Grade. Die angestellten Messungen fallen in die Zeit vom 26. März bis 7. Juni v. J. und lassen sich in 32 Messungsreihen zusammenstellen, von denen jede die an einem Tage bei einer bestimmten Temperatur angestellten Beobachtungen umfasst.

Die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Messungsergebnisse sind für jede der drei Arten von Elementen zu Mitteln zusammengefasst und nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewerthet. Drückt man die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Temperatur durch eine Gleichung von der Form

$$e_t = e_{15} + \alpha_1 (t - 15) + \alpha_2 (t - 15)^2$$

aus, wo  $e_t$  die electromotorische Kraft bei der Temperatur und  $e_{15}$  dieselbe bei 15° bezeichnet, so wird für die H-förmigen Elemente gewöhnlicher Zusammensetzung

$$\alpha_1 = -116,2, \quad \alpha_2 = -1,0$$

für die Elemente, bei denen die Paste beide Electroden bedeckt

$$\alpha_1 = -115,7, \quad \alpha_2 = -1,1$$

und für die Feussner'schen Elemente

$$\alpha_1 = -116,3, \quad \alpha_2 = -0,8,$$

wo die mitgetheilten Zahlen hunderttausendstel Volt bedeuten. Hiernach ist die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft mit der Temperatur für diese drei Arten von Elementen annähernd dieselbe, und wir drücken unter Beibehaltung der alten Bezeichnungen die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes zwischen 10 und 30° allgemein durch folgende Gleichung aus:

$$e_t = e_{15} - 0,00116(t - 15) - 0,00001(t - 15)^2,$$

in der  $e_t$  und  $e_{15}$  in Volt anzugeben sind. Der Temperaturcoefficient der electromotorischen Kraft ist hiernach für eine beliebige Temperatur  $t$  zwischen 10 und 30°

$$- 0,000814 - 0,000007(t - 15).$$

Lord Rayleigh<sup>1)</sup> der gleichfalls eine eingehende Untersuchung über die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes mit der Temperatur anstellte, fand für zwei verschiedene Elemente der ursprünglichen, durch Fig. 4 dargestellten Form den Temperaturcoefficienten zu

$$- 0,000732 - 0,000016(t - 15)$$

$$\text{bez. zu } - 0,000830 - 0,000018(t - 15),$$

also im Mittel zu

$$- 0,000781 - 0,000017(t - 15).$$

Herr Fleming<sup>2)</sup> bestimmte ihn zu 0,00082 bei 15°. Herr Swinburne<sup>3)</sup> erhielt für ein H-förmiges Element 0,00076 und für anders geformte Elemente je nach ihrer Zusammensetzung stark von einander abweichende Werthe, die er auch auf ungenügende Sättigung der Zinksulfatlösung zurückführt.

Wenn nun auch die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft mit der Temperatur für die verschiedenen Arten der untersuchten Elemente dieselbe war, so zeigen sie jedoch in der Schnelligkeit, mit der ihre electromotorische Kraft bei Temperaturänderungen den der jemaligen Temperatur entsprechenden Werth annimmt, erhebliche Unterschiede. Dies tritt am deutlichsten hervor, wenn wir die Elemente schneller erfolgenden Temperaturschwankungen unterwerfen, als es bei den obenbeschriebenen Versuchen der Fall war. Um dies

1) Lord Rayleigh, l. c.

2) Fleming, Phil. Mag. Bd. 20. p. 126.

3) Swinburne, l. c.

zu zeigen, wurden die H-förmigen Elemente Nr. 60, 61, 63 und 67, die Feussner'schen Elemente Nr. 72 und 74, die in England verfertigten Elemente  $E_2$  und  $E_3$  und die hier nach dem englischen Vorbilde zusammengesetzten Element I und III in ein gemeinsames Erdölbad gestellt, das sich in einem Thermostaten befand. Die Temperatur desselben wurde zunächst schnell gesteigert und, nachdem sie einige Tage auf dieser Höhe gehalten war, plötzlich erniedrigt. Während dieser Zeit wurde die electromotorische Kraft der einzelnen Elemente mit derjenigen der H-förmigen Nr. 4, 6 und 7 verglichen, die dauernd auf möglichst constanter Temperatur gehalten wurden, und gleichzeitig die Temperatur beider Sätze von Elementen bestimmt. Aus den gemessenen Differenzen der electromotorischen Kräfte und den in Tabelle 1, 4 und 6 verzeichneten Zahlen liess sich leicht für jedes einzelne Element die Differenz seiner electromotorischen Kraft bei der jedesmaligen Temperatur von derjenigen bei 15° ableiten. Die Temperatur im Thermostaten betrug vor dem Ansteigen etwa 19° und vor dem Sinken etwa 30°. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 enthalten. Die mitgetheilten Zahlen bezeichnen hier abweichend von denjenigen der früheren Tabellen zehntausendstel Volt.

Während bei der starken Temperatursteigerung die H-förmigen Elemente sehr bald den ihrer Temperatur entsprechenden Werth ihrer electromotorischen Kraft annehmen, zeigen die Feussner'schen und besonders die in England hergestellten Elemente noch nach mehreren Tagen Abweichungen vom richtigen Werth, die mehrere tausendstel Volt betragen. Bei den Feussner'schen Elementen befindet sich die positive Electrode nicht in gesättigter Zinksulfatlösung, bei den englischen Elementen ist diese Lösung an dem oberen Theile der negativen Electrode nicht gesättigt. Schützt man denselben durch ein übergeschobenes Glasrohr vor der Berührung mit der Zinksulfatlösung, so fällt, wie die Elemente I und III zeigen, dieser Uebelstand fort. Bei fallender Temperatur liegen die Verhältnisse günstiger. Die Lösung ist für die Temperaturen, die das Element während des Versuches annimmt, bereits concentrirt und nur eine Uebersättigung könnte störend wirken. Für die H-förmigen Elemente scheint die electromotorische Kraft sogar dem berechneten Werthe voranzueilen. Es liegt

dies jedoch wohl daran, dass die Temperatur nur an einer Stelle des Bades bestimmt wurde, jedoch bei ihrer schnellen Veränderung an den verschiedenen Stellen des Bades erhebliche Unterschiede aufweisen konnte. Nach Verlauf einiger Stunden mussten sich natürlich diese Unterschiede ausgeglichen haben. Auch bei fallender Temperatur folgt die electromotorische Kraft der H-förmigen Elementen den Temperaturschwankungen regelmässiger als diejenige der übrigen Elemente. Die für die Elemente  $E_2$ ,  $E_3$  I und III gefundenen Zahlen können noch durch andere Einflüsse getrübt sein; denn wir sahen oben, dass die electromotorische Kraft derartiger Elemente bei ruhigem Stehen und bei constanter Temperatur erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Diese Störungen waren jedoch, wie aus Tabelle 6 ersichtlich, für die hier untersuchten Elemente am geringsten.

Tabelle 7.

	Zeit nach dem Beginn des Steigens bez. Sinkens der Temperatur	Temperatur in Grad	Unterschied der electromotorischen Kraft bei 15° von derjenigen bei der vorn angegebenen Temperatur											
			nach der Berechnung	nach der Beobachtung für										
				60	61	65	67	72	74	$E_2$	$E_3$	I	III	
Bei steigender Temperatur	1 Stunde	24,3	117	106	107	108	110	74	75	72	77	104	96	
	2 Stunden	25,6	134	128	128	129	130	109	108	74	79	125	112	
	4 "	27,2	156	153	154	154	155	136	136	83	87	151	142	
	6 "	28,2	171	169	169	169	170	152	152	89	97	166	159	
	25 "	30,7	207	205	205	205	205	190	191	110	128	203	202	
	30 "	30,2	200	200	200	200	201	184	186	109	129	201	196	
	50 "	30,8	208	208	208	208	208	191	194	117	149	207	206	
Bei fallender Temperatur	97 "	30,8	208	209	209	208	209	190	194	122	173	205	206	
	1 Stunde	21,8	84	76	72	67	73	111	108	83	130	173	98	
	3 Stunden	19,8	58	55	55	54	55	60	60	68	112	71	114	
	6 "	19,0	48	48	48	48	48	50	52	62	102	56	78	
	10 "	18,6	43	43	43	43	43	44	47	62	63	53	39	

Man erkennt aus den Zahlen in Tabelle 7, dass die electromotorische Kraft der Feussner'schen und ganz besonders der englischen Elemente selbst bei constanter Temperatur ganz davon abhängig ist, welchen Temperaturverhältnissen das Element in den vorhergehenden Tagen ausgesetzt war. Bei den ersteren Elementen übersteigt die hierdurch bedingte Unsicherheit der electromotorischen Kraft 0,001 Volt, bei den letzteren kann sie 0,003 bis 0,005 Volt betragen.

*Eine genaue Kenntniss des Temperaturcoefficienten ist für die Feussner'schen und die englischen Elemente illusorisch, da die mit Hülfe desselben berechneten Werthe der electromotorischen Kraft von den thatsächlichen wesentlich verschieden sind. Auf der anderen Seite lässt sich der relative Werth der electromotorischen Kraft der H-förmigen Elemente, wenn sie vor grösseren Temperaturschwankungen geschützt sind, für verschiedene Temperaturen auf 0,0001 Volt genau angeben, und dürfte selbst bei plötzlichen Aenderungen der Temperatur auf 0,001 Volt sicher sein.*

§ 8. *Schlussbemerkungen.* Zum Schlusse fassen wir das Ergebniss der gesammten Untersuchung noch einmal kurz zusammen und knüpfen daran einige Bemerkungen. Der Grund für die Abweichung der electromotorischen Kraft Clark'scher Elemente vom richtigen Werthe ist weit weniger darin zu suchen, dass die Bestandtheile des Elementes Verunreinigungen enthalten, als vielmehr darin, dass die gesammte Oberfläche der Electroden nicht immer von gesättigter Lösung umgeben ist. Bei der Zusammensetzung des Elementes hat man vor allem diesem Umstande Rechnung zu tragen. Ebenso sind die von einander abweichenden Angaben verschiedener Beobachter über den Temperaturcoefficienten dieses Elementes auf mangelhafte Concentration des Electrolyten in der Nähe der Electroden zurückzuführen.

Wegen der grossen und angeblich schwankenden Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes mit der Temperatur hat man dasselbe durch andere ersetzen wollen, die sich in dieser Beziehung günstiger verhalten sollen. So hat Hr. Prof. Carhart<sup>1)</sup> die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft des Elementes dadurch auf etwa den halben Betrag herabgedrückt, dass er als Electrolyten eine bei Null Grad concentrirte Zinksulfatlösung anwendet. Der hierdurch gewonnene Vorzug wird jedoch durch den Nachtheil wieder aufgehoben, dass solche Elemente nach den hier gesammelten Erfahrungen mit weit geringerer Genauigkeit reproducirbar sind als die Elemente mit überschüssigen Zinksulfatkrystallen. Eine Lösung, welche genau für Null Grad concentrirt ist, kann nur schwer hergestellt werden; ist sie für eine um wenige Zehntel Grad von Null abweichende Temperatur

1) Carhart, Rep. Brit. Assoc. 1892. p. 138.



concentrirt, so hat dies schon Abweichungen der electromotorische Kraft vom richtigen Werthe um mehrere zehntausendstel Volt zur Folge. Ob die Constanz solcher Elemente die gleiche ist wie diejenige der Clark'schen Elemente der ursprünglichen Zusammensetzung, ist noch nicht festgestellt. Neuerdings hat Hr. Weston<sup>1)</sup> in Newark, N. J. ein neues Element verfertigt, indem er an Stelle des Zinks und Zinksulfates in dem Clark'schen Elemente Kadmium bez. Kadmiumsulfat verwendet. Die electromotorische Kraft dieses Elementes soll fast unabhängig von der Temperatur sein. Eingehende Untersuchungen hierüber sowie über die Constanz und Reproducirbarkeit dieses Elementes liegen noch nicht vor. Nach den obigen Mittheilungen kann man der Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes mit der Temperatur sehr genau Rechnung tragen, und es erscheint daher nicht empfehlenswerth, ein Element von so hervorragenden Eigenschaften, die von verschiedenen Beobachtern eingehend untersucht sind, durch andere zu ersetzen, über die weit weniger Erfahrungen vorliegen.

Aus allem Gesagten leuchtet ein, dass man unter Beobachtung der sich aus Vorstehendem als wichtig ergebenden Gesichtspunkte ohne Schwierigkeit Clark'sche Elemente herstellen kann, deren electromotorische Kraft bei den in Arbeitsräumen üblichen Temperaturen keine Abweichung vom Sollwerthe aufweist, die ein zehntausendstel seines Betrages übersteigt, und welche bei guter Behandlung diesen Werth Jahre lang beibehalten. *Es erscheint unter diesen Umständen der Erwägung werth, ob man nicht vortheilhafter die praktische Einheit der electrischen Spannung durch die electromotorische Kraft des Clark'schen Elementes definirte und hieraus die praktische Einheit für die Stromstärke mit Hilfe der Widerstandseinheit ableitete, als die letztere durch die electrolytisch niedergeschlagene Silbermenge zu definiren.*<sup>2)</sup> Man würde die so definirte Einheit der Spannung leichter und sicherer reproduciren können, als die Einheit der Stromstärke nach der jetzt giltigen Definition. Um für dieselbe Stromstärke stets dieselbe Menge niedergeschlagenen Silbers zu erhalten, sind genaue Vorschriften

1) Weston, Electrician 30. p. 741 (1893).

2) Auf dem inzwischen in Chicago abgehaltenen internationalen electrischen Congresse ist bereits das Volt in dieser Weise definit.



über die Handhabung des Voltameters nöthig; und selbst, wenn die einzelnen Versuche in vollkommen derselben Anordnung vorgenommen werden, dürfte es schwer sein, für dieselbe Stromstärke Niederschläge zu gewinnen, die auf ein zehntausendstel ihrer Masse übereinstimmen. Ferner ist zu bedenken, dass die electromotorische Kraft des Clark'schen Elementes etwas dauernd Existirendes ist, während die Stärke des Stromes, der einen bestimmten Silberniederschlag erzeugt, nur während der Dauer des Versuches wirkt. Auch dieser Grund dürfte zu Gunsten der vorgeschlagenen Neuerung sprechen. Man könnte die Einheit der electrischen Spannung als sieben Zehntel der electromotorischen Kraft des H-förmigen Clark'schen Elementes bei  $10^0$  definiren. Nach den von anderen Beobachtern und auch von mir angestellten Versuchen würde die so definirte Einheit der Spannung sich nicht um ein tausendstel ihres Betrages von derjenigen unterscheiden, die sich aus der Definition der Einheit der Stromstärke durch den in einer Stunde gewonnenen Silberniederschlag von 4,025 g und aus der neuen Definition der Widerstandseinheit ergibt, nach welcher diese dem Widerstande einer Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 14,452 g Gewicht gleich ist.

Ueber den absoluten Betrag der electromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes können keine endgiltigen Mittheilungen gemacht werden, bevor die hier im Gange befindlichen Arbeiten über die Feststellung der praktischen Einheiten für Stromstärke und Spannung abgeschlossen sind. Nach den Untersuchungen von Lord Rayleigh und nach den der Hrn. Glazebrook und Skinner, sowie nach einer grossen Reihe von mir angestellter Versuche beträgt die electromotorische Kraft des Clark'schen Elementes 1,438 Volt bei  $15^0$ .<sup>1)</sup> Dieser Werth genügt vorläufig und dürfte auf ein tausendstel seines Betrages richtig sein. Da jedoch die electromotorische Kraft der einzelnen Elemente bis auf ein zehntausendstel ihres Betrages übereinstimmt, so erscheint es wünschenswerth, bei einer späteren Ermittlung ihres absoluten Betrages eine grössere Genauigkeit anzustreben.

1) Demselben liegt die Annahme zu Grunde, das 1 Ohm = 1,06 S.E. ist und dass ein Strom von 1 Ampère Stärke in der Stunde 4,025 g Silber ausscheidet.

## 10. *Vorschriften zur Herstellung von Clark'schen Normalelementen; von K. Kahle.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die im Folgenden mitgetheilten Vorschriften zur Herstellung von Clark'schen Elementen sind auf Grund der vorstehenden Arbeit zusammengestellt und sollen dazu dienen, sowohl Forscher, die zu ihren Untersuchungen ein Normal für die Spannung gebrauchen, als Werkstätten, die häufig solche Elemente für die Zwecke der Technik zu liefern haben, für die Zusammensetzung zuverlässiger Elemente in den Stand zu setzen. Die hier empfohlene Form ist auf die von Lord Rayleigh<sup>1)</sup> angegebene H-Form zurückzuführen, zeichnet sich jedoch durch bessere Verschlussfähigkeit vor ihr aus und kann, wenn das Gefäß des Elementes ganz mit der Paste gefüllt ist, ohne Gefahr versendet werden. Die Angaben über die Behandlung der im Elemente zu verwendenden Chemikalien haben allgemeine Gültigkeit und weichen nicht wesentlich von dem im dritten vom *Board of Trade* gegebenen *Memorandum on the Preparation of the Clark Standard Cell* ab.

### Definition und Eigenschaften des Elementes.

Das Element enthält als positive Electrode Quecksilber, als negative Electrode amalgamirtes Zink und als Electrolyten concentrirte Lösung von Zinksulfat und Quecksilberoxydulsulfat. Seine electromotorische Kraft beträgt 1,438 Volt bei 15°<sup>2)</sup> und nimmt zwischen 10 und 25° bei Zunahme der Temperatur um 1° im Mittel um 0,0012 Volt ab.

1) Lord Rayleigh, *Phil. Trans.*, 175. p. 141.

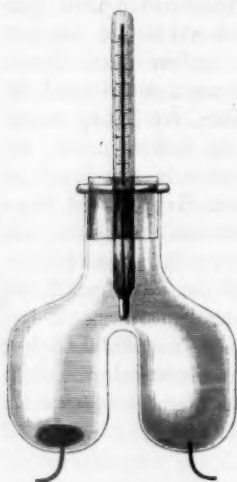
2) Vgl. den Schluss der vorigen Abhandlung und die dort befindliche Anmerkung.

## Herstellung des Elementes.

Das Gefäß des Elementes, das die nebenstehende Figur darstellt, besteht aus zwei verticalen, unten verschlossenen Schenkeln, die oben zu einem gemeinsamen, durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbaren Halse vereinigt sind. Der Durchmesser der beiden Schenkel soll wenigstens 2 cm und ihre Länge wenigstens 3 cm betragen. Der Hals des Gefäßes soll einen Durchmesser von wenigstens 1,5 cm und eine Länge von wenigstens 2 cm haben. In den Böden der beiden Schenkel sind Platindrähte von etwa 0,4 mm eingeschmolzen.

Dies Gefäß wird in verschiedener Weise gefüllt, je nachdem das Element am Orte der Herstellung benutzt werden oder zur Versendung gelangen soll.

Im ersten Falle wird in den einen der beiden Schenkel reines Quecksilber und in den anderen ein heissflüssiges, nach dem Erkalten erstarrendes Amalgam geschüttet, das etwa 90 Theile Quecksilber und 10 Theile Zink enthält. Die Platindrähte in den Böden der beiden Röhren müssen vom Quecksilber, bez. vom Amalgam völlig überdeckt sein.



Auf das Quecksilber wird eine etwa 1 cm hohe Schicht einer Paste gebracht, welche durch Zusammenreiben von Quecksilberoxydulsulfat und Quecksilber mit einem aus Zinksulfatkrystallen und concentrirter Zinksulfatlösung gebildeten Brei gewonnen ist. Sowohl diese Paste als auch das Zinkamalgam werden darauf mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen überdeckt, und sodann das ganze Gefäß soweit mit concentrirter Zinksulfatlösung gefüllt, dass beim Einsetzen des Glasstöpsels dieser jene eben berührt. Man Sorge jedoch dafür, dass das Gefäß eine kleine Luftblase enthält, die dasselbe bei starker Temperaturerhöhung vor dem Zerspringen schützt.

Beim endgültigen Verschlusse des Gefässes wird vor dem Einfügen des Glasstöpsels derselbe an seinem oberen Rande mit einer alkoholischen Schellacklösung bestrichen und dann fest eingedreht.

Soll das Element zur Versendung gelangen, so tritt an Stelle des Quecksilbers ein electrolytisch amalgamirtes, kreisförmiges Platinblech von etwa 1 cm Durchmesser und 0,1 mm Dicke, das mit dem durch den Boden des einen Schenkels eingeführten Platindrahte fest vernietet ist. Das Zinkamalgam bildet, wie oben, die negative Electrode und wird mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen überdeckt. Der übrige Inhalt des Gefässes wird mit der Quecksilberoxydulsulfat-Paste soweit gefüllt, dass beim Verschlusse des Elementes durch Einsetzen des Glasstöpsels dieser die Paste eben berührt. Der endgültige Verschluss des Gefässes wird in der oben angegebenen Weise hergestellt.

Zubereitung der im Elemente zu verwendenden Materialien.

**Quecksilber.** Alles Quecksilber, das im Elemente Verwendung findet, soll von gröberen Verunreinigungen nach bekannten Verfahren gereinigt und im Vacuum destillirt sein.

**Zink.** Das im Handel als „chemisch rein“ bezeichnete Zink kann ohne Weiteres benutzt werden. Zur Herstellung des Amalgams füge man zu 9 Gewichtstheilen Quecksilber 1 Gewichtstheil Zink hinzu und erwärme beides in einer Porzellanschale solange unter mässigem Umrühren auf wenigstens 100°, bis sich das Zink völlig im Quecksilber gelöst hat.

**Zinksulfat.** Das käufliche Zinksulfat prüfe man vor der Benutzung vermittels Congoroth<sup>1)</sup> auf Säure und vermittels Rhodankalium auf Eisen. Ist es genügend rein, so kann man es gleich auf dem unten beschriebenen Wege umkrystallisiren. Enthält es merkliche Spuren freier Säure, so werden gleiche Gewichtstheile Zinksulfat und destillirtes Wasser solange mit Zinkfeilspähnen in einem passend geformten Porzellangefäss

1) In der ersten Veröffentlichung dieser Vorschriften in der Zeitschr. f. Instr. 13. p. 191 ist hier durch ein Versehen, auf das mich Hr. Prof. Mylius freundlichst aufmerksam machte, Lakmustinctur als Reagenz empfohlen worden. Congoroth färbt sich in Gegenwart von Säure blau.

gekocht, bis am Zink eine Gasentwicklung nicht mehr zu bemerken ist und die Lösung nach dem Erkalten einen weissen, oder bei Gegenwart von Eisenoxydhydrat bräunlich gefärbten Niederschlag von Zinkoxydhydrat zeigt. War die Lösung eisenfrei, so kann sie, nachdem sie zwei Tage ruhig gestanden hat, abfiltrirt werden. Im anderen Falle wird sie nochmals auf 60 bis 80° erwärmt und dabei durch einen Strom von höchstens 0,2 Amp. Stärke, der vermittelt zweier in die Flüssigkeit gehängter Platinbleche von etwa 50 qcm Fläche eingeführt wird, 6 Stunden lang electrolysirt. Nachdem die Lösung sodann über Nacht erkaltet ist, wird zunächst wieder mit Hilfe von Congoroth festgestellt, dass sich während der Electrolyse keine freie Säure gebildet hat. Ist dies der Fall, so muss das Kochen mit den Zinkspähnen wiederholt und sodann die Lösung nochmals mit schwächerem Strome electrolysirt werden. Während der ganzen bisher beschriebenen Behandlung ist dafür zu sorgen, dass die Concentration der Lösung annähernd dieselbe bleibt. Man thut daher gut, das Gefäss, das die Lösung enthält, mit einer Glastafel zu überdecken, so dass nur wenig Wasserdampf entweichen kann. Zeigt sich die Lösung genügend säure- und eisenfrei, so wird sie abfiltrirt.<sup>1)</sup> Zu jedem Liter des Filtrates werden nun etwa 50 g säurefreies Quecksilberoxydulsulfat zugefügt und mit ihm tüchtig verrührt. Das zugefügte Quecksilbersalz wird sich nach längerem Stehen meistens gelb färben. Bewirkt, nachdem die Lösung einen Tag gestanden hat, eine Probe derselben beim Schütteln mit neu zugefügtem Quecksilberoxydulsulfat, selbst nach mehreren Stunden, keine merkliche Gelbfärbung mehr, so kann die Lösung abfiltrirt und dann in einer flachen Porzellanschale über einem Wasserbade eingedampft werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Krystalle nicht bei zu hoher Temperatur bilden, da sie sonst leicht einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. Man lässt daher, nachdem die Flamme unter dem Wasserbade ausgelöscht ist, die Schale auf diesem stehen und überdeckt sie mit einer Glasscheibe. Sollten sich nach dem Erhalten noch keine Krystalle

1) Die Reinigung des Zinksulfates durch Electrolyse ist im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt ausgearbeitet worden.

ausgeschieden haben, so ist weiter einzudampfen. War zu lange erwärmt und haben sich die Krystalle unter ungünstigen Verhältnissen gebildet, so ist nach Zusatz von etwas Wasser zu denselben wieder solange zu erwärmen, bis sich alles gelöst hat. Die concentrirte Lösung wird abgegossen und entweder weiter eingedampft oder zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Die letzten Reste der Lösung entfernt man von den Krystallen, indem man die Schale längere Zeit in geneigter Lage stehen lässt. Es ist nicht rathsam, die Krystalle scharf zu trocknen, da sie sonst Krystallwasser verlieren. Aus dem gleichen Grunde müssen sie in einem geschlossenen Gefäss aufbewahrt werden.

*Quecksilberoxydulsulfat.* Das zu verwendende Quecksilberoxydulsulfat darf nicht durch ein basisches Salz gelblich gefärbt sein. Ist dies der Fall, so verrühre man ein Gewichtstheil des Salzes mit zwei Gewichtstheilen destillirten Wassers und füge unter stetem Umrühren soviel von einer Lösung, die ein Theil Schwefelsäure auf 1000 Theile Wasser enthält, hinzu, dass die Gelbfärbung eben verschwindet. Die Flüssigkeit giesse man sodann ab und spüle den Brei einige Male mit destillirtem Wasser durch, jedoch ohne dadurch wieder eine Gelbfärbung hervorzurufen. Ist das trockene Quecksilberoxydulsulfat von vornherein weiss und zeigt es beim Schütteln mit destillirtem Wasser erst nach längerer Zeit eine schwache Gelbfärbung, so ist es ohne Weiteres zu gebrauchen. Zeigt sich diese Färbung beim Schütteln mit Wasser überhaupt nicht, so ist das Salz mehrmals mit destillirtem Wasser auszuwaschen, bis sich die ersten Spuren einer Gelbfärbung zeigen. Hat man das Salz zu seiner Reinigung befeuchten müssen, so suche man durch mechanische Mittel das Wasser möglichst zu vertreiben, trockene es jedoch nicht durch Erwärmung, da sonst leicht wieder die Gelbfärbung eintritt. Um nicht das feuchte Salz aufbewahren zu müssen, unterziehe man nur soviel Salz dem oben beschriebenen Verfahren, wie für den jedesmaligen Zweck gerade nöthig ist.

Zur Bereitung der Paste füge man zu zwei Gewichtstheilen des Sulfates etwa ein Gewichtstheil Quecksilber. War das Sulfat trocken, so verrühre man dasselbe mit einem aus Zinksulfatkrystallen und concentrirter Zinksulfatlösung ge-



bildeten Brei, so dass das Ganze eine steife Masse bildet, die überall von Zinksulfatkrystallen und kleinen Quecksilberkugeln durchdrungen ist. War das Sulfat dagegen durch Wasser befeuchtet, so füge man nur Zinksulfatkrystalle hinzu, beachte jedoch sorgfältigst, dass sie im Ueberschuss vorhanden sind und nach längerem Stehen nicht mehr gelöst werden. Das Quecksilber muss auch hier die Paste in kleinen Kugeln völlig durchsetzen. Man thut gut, die Zinksulfatkrystalle vor der Verwendung etwas zu zerkleinern, da sich dann die Paste später besser behandeln lässt.

Nähere Einzelheiten über die Herstellung der Elemente.

Für die Herstellung der Quecksilber als positive Electrode enthaltenden Elemente ist folgendes zu bemerken. Um die Einfüllung des heissen Zinkamalgams vorzubereiten, setzt man zunächst das gut gereinigte und sorgfältig getrocknete Glasgefäss in ein heisses Wasserbad. Dann schiebt man eine passende, dünnwandige Glasröhre durch den Hals des Gefässes möglichst auf den Grund desjenigen Schenkels, der zur Aufnahme des Amalgams dienen soll. Die Röhre ist so weit zu wählen, wie es bei den Abmessungen des Gefässes eben möglich ist; sie soll die übrigen Theile des Gefässes vor Verunreinigung durch das Amalgam schützen. Zum Einfüllen des Amalgams dient ein etwa 10 cm langes, an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr, auf dessen anderes Ende ein etwa 3 cm langer, oben durch einen kurzen Glasstab verschlossener Gummischlauch geschoben ist. Die ausgezogene Spitze wird unter die Oberfläche des in einer Schale erhitzten, flüssigen Amalgams gebracht, und darauf durch Drücken und Wiederloslassen des Gummischlauches ein Theil des Amalgams in das Rohr gesaugt. Die Spitze wird nun schnell durch Abwischen mit Filtrirpapier von den ihr äusserlich anhaftenden, auf der Oberfläche des Amalgams schwimmenden Verunreinigungen befreit, sodann durch die weitere Röhre, welche sich bereits in dem für die Aufnahme des Amalgams bestimmten Schenkel befindet, auf den Grund desselben geführt und hier durch Druck auf den Gummischlauch geleert. Die Spitze der Röhre muss so fein sein, dass das Amalgam nur beim Drücken des Gummischlauches austritt. Diesen Vorgang wiederholt



man so oft, bis der Schenkel die gewünschte Menge Amalgam enthält. Das Gefäss wird sodann aus dem Wasserbade entfernt; nach dem Erkalten muss das Amalgam fest auf dem Grunde des Schenkels haften und eine blanke, metallisch glänzende Oberfläche zeigen.

Zur Einführung des Quecksilbers und der Paste bedient man sich eines passenden Trichters mit langem Rohre. Die Paste ist so einzufüllen, dass sie oben die Wandungen des Gefässes nicht benetzt, und kann, wenn sie sich nicht frei im Trichterrohr bewegt, durch Nachschieben mit einem Glasstabe eingeführt werden.

Man bedeckt zweckmässig die Paste und das Zinkamalgam vor dem Eingiessen der Zinksulfatlösung mit den Krystallen, da dieselben ein Aufsteigen der Paste verhindern, wenn sie durch die Lösung benetzt wird. Man vermeide beim Einfüllen, dass die Zinksulfatkrystalle und die Paste grössere Luftblasen eingeschlossen enthalten; dieselben lassen sich durch Klopfen leicht entfernen.

Soll das Element als positive Electrode ein amalgamirtes Platinblech enthalten, so ist die Amalgamirung desselben in folgender Weise vorzunehmen. Das Gefäss des Elementes wird zunächst mit Königswasser gefüllt und in einem Sandbade soweit erhitzt, dass an den Platintheilen eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet. Nachdem das Gefäss hierauf mit Wasser ausgespült ist, wird in den für die Aufnahme des Zinkamalgams dienenden Schenkel Quecksilber geschüttet und das ganze Gefäss mit concentrirter Quecksilberoxydulnitratlösung gefüllt, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist. Dann verbindet man das Quecksilber mit dem positiven und das zu amalgamirende Platinblech mit dem negativen Pole einer Batterie und schickt durch die Lösung solange einen Strom von etwa 0,5 Amp., bis das Platinblech völlig mit fest auf ihm haftenden Quecksilberkügelchen bedeckt ist. Der ganze Vorgang dauert etwa 5 Minuten. Hierauf wird das Gefäss gründlich mit destillirtem Wasser ausgespült, so dass keine Spur des Nitrates in ihm enthalten bleibt.

Das Zinkamalgam wird unter Anwendung der oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln eingefüllt, während sich der für seine Aufnahme bestimmte Schenkel in heissem Wasser

befindet. Nach dem Erkalten wird es mit Zinksulfatkrystallen überdeckt, denen nach dem Einfüllen soviel concentrirte Zinksulfatlösung zugesetzt wird, dass das Ganze einen Brei bildet. Man lässt das Gefäss ruhig zwei Tage stehen, sodass sich die Krystalle eng aneinander schliessen und eine für die Paste schwer durchlässige Schicht bilden, und füllt schliesslich das ganze Gefäss mit dieser an.

Folgende Gesichtspunkte sind bei der Zusammensetzung der Elemente ganz besonders zu beobachten.

1. Das als positive Electrode dienende Quecksilber muss peinlichst frei von Verunreinigungen durch positivere Metalle gehalten werden. Es ist ganz besonders dafür Sorge zu tragen, dass bei der Zusammensetzung des Elementes nicht Theile des Zinkamalgams mit dem Quecksilber in Berührung treten.

2. Die Anordnung des Elementes ist stets so zu treffen, dass bei allen Temperaturen die gesammte electromotorisch wirksame Oberfläche der Electroden mit Zinksulfatlösung in Berührung steht, die für die betreffende Temperatur concentrirt ist. Es sind daher zu der concentrirten Lösung beim Einfüllen soviel Krystalle hinzuzufügen, dass sie selbst bei der höchsten Temperatur, die das Element annehmen soll, im Ueberschuss vorhanden sind.

3. Das benutzte Zinksulfat darf keine freie Säure enthalten. Einmal wird hierdurch die electromotorische Kraft des Elementes beeinflusst und zum anderen kann durch die hierbei am Zink stattfindende Wasserstoffentwicklung der Stromkreis des Elementes unterbrochen werden. Das sich bildende Gas kann nämlich durch die Zinksulfatkrystalle nicht entweichen; es sammelt sich vielmehr unter ihnen an und schiebt sie schliesslich so in die Höhe, dass die Berührung zwischen Zink und Zinksulfat aufgehoben wird.

---

Um das Element leicht und sicher handhaben zu können, befestigt man es in einer verschlussfähigen Metallkapsel, die zum Einsetzen in ein Petroleumbad bestimmt ist. Ihr Deckel ist mit zwei Klemmen versehen, von denen jede durch einen Platindraht mit je einer der Electroden verbunden ist; ihr Boden ist durchlocht, so dass das Element von dem Petroleum

des Bades umspült ist. Um die Temperatur des Elementes bestimmen zu können, muss in die Kapsel ein Thermometer eingeschlossen sein, dessen Scale von aussen abzulesen ist. Am zweckmässigsten schmilzt man, wie vorstehende Figur zeigt, in den Glasstöpsel, der als Verschluss des Elementes dient, ein Thermometer ein, dessen Quecksilbergefass möglichst tief in das Element hineindringt und dessen Scale durch den Deckel der Kapsel ragt.

Solche Elemente werden von dem Mechaniker Hrn. R. Fuess in Steglitz bei Berlin ausgeführt und auf Wunsch der Besteller in der Reichsanstalt geprüft und beglaubigt.

## 11. *Ueber künstliche Gletscher; von K. R. Koch.*

Nachdem durch vielfache directe Messungen die Bewegungen der Gletscher festgestellt sind und sich ergeben hat, dass dieselben sich im allgemeinen wie eine zähe Flüssigkeit bewegen, liegt es nahe, durch eine entsprechende Anordnung vermittels eines zähflüssigen Körpers ein Modell eines solchen künstlich herzustellen, indem man den zähflüssigen Körper zwingt, auf einer schiefen Ebene, etwa in einer Rinne, herabzufließen. Man wird dann an einem solchen die charakteristischen Eigenthümlichkeiten der Gletscherbewegung constataren können, z. B. dass sich die Mitte schneller bewegt als die Seiten, die oberflächlichen Schichten rascher als die tieferliegenden etc. Trotzdem mir Beschreibungen und Versuche mit solchen künstlichen Gletschern in der einschlägigen Litteratur — ausser den bekannten Versuchen des Hrn. Heim<sup>1)</sup> — nicht bekannt sind<sup>2)</sup>, dürfte unter Benutzung derartiger zähflüssiger Körper vielleicht auch schon von anderen Forschern ein solches Gletschermodell construirt worden sein, da die Idee dazu sehr nahe liegt. Es ist deshalb auch nicht der Zweck dieser Zeilen, ein solches zu beschreiben, ich möchte vielmehr nur darauf aufmerksam machen, dass bei Benutzung bestimmten Materials und einer gewissen Construction des Ganzen die Analogie mit dem wirklichen Gletscher noch weiter geht und sich speciell die Eigenthümlichkeiten, die aus der Verbindung der Sprödigkeit des Eises mit einer gewissen scheinbaren Plasticität desselben resultiren, auch bei diesem künstlichen Gletschern zeigen.

Eis ist ein spröder Körper, was durch den bekannten Vorlesungsversuch leicht bewiesen wird, bei dem ein in das

1) Heim, Pogg. Ann. Ereg. Bd. 5. 1870.

2) Auf eine Mittheilung von Hrn. Bottomley in der Nature (21. p. 159. 1879) wurde ich erst nach der Drucklegung in der Zeitschrift des deutsch-östr. Alpenvereins von befreundeter Seite aufmerksam gemacht; ich bedauere, die Arbeit wegen ihres allgemein gehaltenen Titels (Fließen von zähen Stoffen) übersehen zu haben.

Eis getriebener Pfiemen (von nicht mehr als Stricknadeldicke) dieses leicht auch in grösseren Stücken auseinander sprengt. Dass das Eis ausserdem, wenn auch in geringerem Grade, plastisch ist, ist durch die Versuche von Matthews<sup>1)</sup> und Pfaff<sup>2)</sup>, sowie durch meine eigenen<sup>3)</sup> nachgewiesen worden. Diese geringe Plasticität würde jedoch nicht ausreichen, um die verhältnissmässig schnelle Bewegung der Gletscher als Bewegung einer zähflüssigen Substanz zu erklären, vielmehr müssen hierbei andere Factoren in Wirksamkeit treten, da gepaart mit diesem Herabfliessen des Gletschers nach Art einer zähen Flüssigkeit das Gletschereis eine grosse Sprödigkeit zeigt, die sich in den zahlreichen Sprüngen und Spalten, die jeweils senkrecht zu den Linien grössten Zuges entstehen, offenbart. Wir haben also in dem Gletschereis in der Nähe des Schmelzpunktes einen Körper vor uns, der dadurch charakterisiert ist, dass er bei Druckkräften nachgiebig und plastisch erscheint, Zugkräften gegenüber aber, übereinstimmend mit unseren sonstigen Erfahrungen und Vorstellungen von den Eigenschaften des Eises, als spröder Körper betrachtet werden muss. Bekanntlich erklärt sich diese grosse scheinbare Plasticität bei auftretendem Druck durch die Regelation.

Durch Druck wird der Schmelzpunkt des Eises erniedrigt und zwar pro Atmosphäre Druck um ca.  $0,0075^{\circ}$  C. Findet nun an irgend einer Stelle ein Druck statt, und hat das Eis eine Temperatur von  $0^{\circ}$ , so wird an derselben sofort wegen der Erniedrigung des Schmelzpunktes Schmelzung eintreten, das gebildete Schmelzwasser wird, wenn ihm die Möglichkeit gegeben ist, als bewegliche Flüssigkeit dem Druck ausweichen und, da es überkühlt ist, an anderer druckfreier Stelle sofort wieder gefrieren. Indem so an allen Stellen, an welchen Druck herrscht, eine derartige Umbildung von stattem geht, sieht man, dass Eis bei einer Temperatur in der Nähe seines Schmelzpunktes sich Druckkräften gegenüber wie ein plastischer Körper verhalten muss, es wird mithin auf einer schiefen Ebene unter dem Drucke seiner eigenen Schwere wie

1) Matthews, Phil. Mag. 1869.

2) Pfaff, Sitzb. d. phys. med. Soc. z. Erlangen. 7. 1875.

3) K. R. Koch, Wied. Ann. 25. p. 447 ff. 1885.

eine zähe Flüssigkeit herabfließen, während Zugkräften gegenüber seine natürliche Sprödigkeit bestehen bleiben wird.

Wenn man nun zur Nachahmung der Gletscherbewegungen irgend einen zähflüssigen Körper wählt, so sieht man aus dem soeben festgesetzten, dass beide sich hinsichtlich ihrer plastischen Eigenschaften nicht decken: während der zähflüssige Körper sowohl durch Druck- wie Zugkräfte deformiert wird, verhält sich das Eis nur gegen erstere (scheinbar) plastisch,

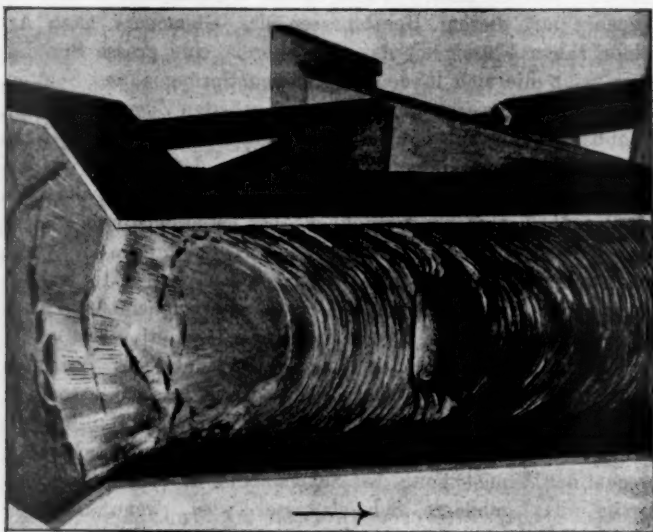


Fig. 1.

indem die vorerwähnte wirkliche (auch bei tieferen Temperaturen vorhandene) Plasticität zu gering ist, um hierbei in Betracht zu kommen. Unter dem Einfluss der Zugkräfte treten deshalb bei den Gletschern senkrecht zu den Linien grösster Spannung Zerreissungen (Spalten) auf, die bei dem zähflüssigen Körper nicht eintreten werden. Verzichtet man jedoch darauf, dass bei der künstlichen Nachahmung etwa entstehende Spalten die ganze Masse der Substanz durchsetzen, sondern begnügt sich damit, dass sie nur an der Oberfläche

auftreten, so bieten sich zur Herstellung eines solchen Modelles zwei Wege dar.

Das kolophoniumartige Pech hat die Eigenthümlichkeit, während es in seinem Innern plastisch bleibt, bei längerer Einwirkung von Luft und Wärme an seiner Oberfläche in hohem Maasse spröde zu werden. Es wird sich also langsam wirkenden Kräften gegenüber im ganzen deformirbar erweisen, also auf schiefer Ebene wie eine zähe Flüssigkeit herabfliessen, an der Oberfläche jedoch, die mit der erwähnten spröden Schicht bedeckt ist, werden bei auftretenden Zugkräften Zer-reissungen auftreten. Infolge der Weiterbewegung verbreitern sich diese Risse zu breiten Spalten, die sich dann glänzend schwarz von der mehr bräunlichen matten Oberfläche abheben. Es treten mithin alle jene den Gletscherneigenthümlichen Spaltungserscheinungen auf — hier allerdings nur in den oberflächlichen Schichten: An den Stellen grösseren Gefälles erscheinen Querspalten; wo seitliche Ausbreitung stattfindet, bilden sich Längsspalten; da die Mitte schneller fliesst als

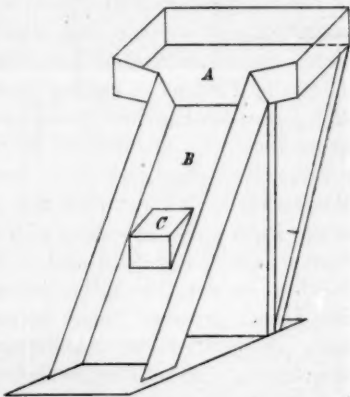


Fig. 2.

die Seiten, so bilden sich Randspalten unter einem Winkel von  $45^\circ$  gegen die Richtung der Bewegung; diese Randspalten vereinigen sich mit den Querspalten zu den bekannten bogenförmigen Spalten, wie diese auf Fig. 1 sichtbar sind. Das Fliessen findet in der Richtung des Pfeiles statt.

Das Gletschermodell selbst war folgendermaassen construirt. An ein in seinem Grundriss nahezu quadratisches nur wenig geneigtes Behältniss (A, Fig. 2), das die Firmmulde repräsentiren sollte, setzt sich eine unter  $45^\circ$  gegen den Horizont geneigte abwärts führende schmalere Rinne B an, in deren Mitte ein Klotz C angeschraubt war, um eine partielle Stauung der abfliessenden Masse herbeizuführen. Um nun das



ganze mit Pech zu beschicken, wird der Apparat, nachdem vorher die Mulde *A* oben durch ein darüber genageltes Brett geschlossen ist, nach hinten gekippt und das flüssige Pech (in diesem Falle bei den von mir angewandten Dimensionen ca. 25—30 kg) in den so gebildeten Kasten eingegossen. Die Abflussrinne wurde in ihrer ganzen Ausdehnung mit extra-heissem Pech übergossen, um eine am Holze festhaftende Schicht zu erhalten, die nothwendig ist, um ein Sich-Herabwölzen der Massen zu verhindern.

Bevor die Masse vollständig erstarrt war, wurde derselben durch passendes Neigen des ganzen Apparates erlaubt, sich in einer dünnen Schicht ( $\frac{1}{2}$ —1 cm) in der ganzen Rinne auszubreiten. War dann das Ganze vollkommen erstarrt, so wurde das GletschermodeLL in seine natürliche Lage gebracht, d. h. die Firmulde nahezu horizontal und die Rinne unter 45° gegen den Horizont geneigt aufgestellt und nun sich selber überlassen. Es findet dann je nach der herrschenden Temperatur ein schnelleres oder langsames Herabfliessen der Massen statt. Wendet man nun jenes erwähnte kolophoniumartige Pech an — es eignen sich alle im Handel vorhandenen Sorten dazu, die *gelblich* sind — so bilden sich nach einigen Wochen an der Oberfläche Schrumpfungen und senkrecht zu den Linien grössten Zuges zuerst haarfeine Risse, die sich dann zu jenen in der Abbildung sichtbaren breiten Spalten vergrössern. Diese oberflächliche Sprödigkeit hat man sich wohl in der Weise zu erklären, dass in der Oberflächenschicht die im Pech enthaltenen terpentinöartigen Bestandtheile verdunsten und aus dem Pech entweichen.

Interessant, wenn auch in anderer Beziehung, sind die Faltungen der Oberfläche, welche den feststehenden Wellen einer in einem Kanal sich bewegenden Flüssigkeit entsprechen, sodass die Photographie ebensogut eine Momentaufnahme einer sich in einer ähnlichen Rinne bewegenden Flüssigkeit (z. B. eines Mühlenbaches) darstellen könnte. Auf den Gletschern treten ähnliche Faltungen auf, bekannt als die sogenannten Schmutzbänder, deren Herkunft allerdings gewöhnlich anders aufgefasst wird; es scheint mir jedoch nicht geradezu undenkbar zu sein, dass dieselben vielleicht in ähnlicher Weise wie die Faltungen der Oberfläche der künstlichen Gletscher zu erklären wären.

Beobachtet man einen Punkt der sich bewegenden Masse mit einem feststehenden Mikroskop, so zeigt sich wie bei den Gletschern eine continuirliche Bewegung, die jedoch hier wie dort durch zeitweises Stillestehen oder eine Aufwärtsbewegung entsprechend einer Stauung der Massen unterbrochen wird, wie ich sie seinerzeit mit dem leider so früh verstorbenen Fr. Klocke zusammen<sup>1)</sup> am Morteratschgletscher beobachtet habe.

Eine zweite Art, die Erscheinungen der Gletscherbewegung künstlich nachzuahmen, ist die folgende. Man kann einen



Fig. 3.

beliebigen zähflüssigen Körper benutzen, also z. B. irgend eine beliebige Sorte Pech, und denselben oberflächlich mit irgend einer anderen (spröden) Substanz, z. B. einer weissen Leimfarbe überdecken (bestreichen), so werden, wie leicht ersichtlich, dieselben Erscheinungen auftreten müssen. Eine Photographie eines derartig hergestellten Gletschermodells zeigt Fig. 3. Die Spalten, welche sich tiefschwarz von dem weissen Grunde abheben, erreichen nach einigen Wochen eine grosse

1) K. R. Koch u. Fr. Klocke, Wied. Ann. 8. p. 661. 1879 und 14. p. 509. 1881.

Breite; man kann nun von neuem den ganzen Gletscher frisch überstreichen und wird dann beobachten, dass sich die Spalten wiederum und zwar genau an denselben Stellen bilden, gerade wie eine Gletscherspalte ja auch an einem bestimmten Orte des Gletschers verbleibt.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, ist die Uebereinstimmung der Erscheinungen an diesen künstlichen Gletschern mit den an den natürlichen auftretenden eine sehr grosse. Von den beiden angegebenen Modificationen zeigt die erstere mehr interessante Einzelheiten, während die letztere, weil an ihr die Spaltenbildung auch aus grösserer Entfernung gut sichtbar ist, sich speciell für Demonstrationszwecke vor einer grösseren Zuhörerzahl empfehlen möchte.

Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, Mai 1893.

12. *Ueber anomales Verhalten von  
Flüssigkeitswiderständen gegen Wechselströme;  
von Rud. Lohnstein.*

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> hat Hr. F. Kohlrausch die Bedingungen genauer erörtert, unter denen die von ihm eingeführte Methode der Widerstandsbestimmung von Electrolyten mittels *Wechselströmen* und *Hörtelephon* zu fehlerfreien Resultaten führt. Bei dieser Gelegenheit führt Hr. Kohlrausch Arbeiten an, in denen Bedenken gegen jene Methode geäußert worden sind, darunter auch eine von mir herrührende. Um Missverständnissen vorzubeugen, bemerke ich, dass es mir fern gelegen hat, die Methode in der Form, in welcher sie speciell Hr. Kohlrausch für seine Untersuchungen benutzt, irgendwie in Zweifel ziehen zu wollen; nur *darauf* wollte ich hinweisen, dass man von ihr nicht bei electrolytischen Zellen jeder Art, mit beliebigen Electroden und z. B. von sehr geringem Widerstand, vollständig einwandfreie Resultate erwarten könne; und dass hierbei nach Ausschliessung aller übrigen störenden Wirkungen Vorgänge in der Zelle selbst auftreten können, die das Tonminimum mehr oder weniger undeutlich machen und eine hinreichend genaue und sichere Widerstandsbestimmung vereiteln.

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf eine Erscheinung aufmerksam zu machen, in der ein solches anomales Verhalten von gewissen Electrolytzellen gegenüber den Wechselströmen eines Inductionsapparates sozusagen plastisch vor Augen tritt. Die betreffenden Beobachtungen beziehen sich wieder auf Zellen mit Zinksulfatlösung und amalgamirten wie nicht amalgamirten Zinkelectroden. Ich brachte dieselben Flüssigkeitswiderstände, die ich auf ihr Verhalten gegenüber den durch Magnetschwingungen inducirten schwachen Strömen untersuchte, in

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 49. p. 225. 1893.

den secundären Kreis eines gewöhnlichen Inductionsapparates und schaltete gleichzeitig in denselben das benutzte Schwingungsgalvanometer ein; dasselbe zeigte unerwarteter Weise in vielen Fällen eine verhältnissmässig sehr starke Ablenkung nach einer Seite, die einer Stromintensität von etwa 0,001 Amp. entsprach, während die mittlere Stromstärke im primären Stromkreise durchschnittlich 0,04 Amp. betrug. Wir haben hier also die eigenthümliche Erscheinung, dass im secundären Kreis eines Inductionsapparates durch das Einschalten einer electrolytischen Zelle Electricitätsmengen in einer bestimmten Richtung in Bewegung gesetzt werden, während die Zelle an sich nicht der Sitz einer bestimmten electromotorischen Kraft ist. Dies Verhalten weist also auch auf einen „scheinbaren Uebergangswiderstand“ hin, dessen Grösse von der Spannung der Inductionsströme im secundären Kreis abhängig ist. Im übrigen ergaben sich bei jenen Versuchen, die ich leider jetzt nicht in der Lage bin fortzusetzen, folgende Resultate.

1. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist die im secundären Kreis beobachtete einseitige Galvanometerablenkung der mittleren Stromstärke im primären Stromkreis annähernd proportional.

2. Bei constanter mittlerer Stromstärke im primären Kreis ändert sich der Grad der Ablenkung mit der Wechselzahl des Inductoriums; bei meinen Versuchen betrug die Zahl der Unterbrechungen (geschätzt aus der Höhe des erzeugten Tones) etwa 250 bis 400; der Ausschlag nahm zuerst mit steigender Wechselzahl bis Null ab; bei weiterer Zunahme ging der Ausschlag in den entgegengesetzten über; die Umkehr lag bei etwa 340 Schwingungen.

3. Alle Mittel, welche den anomalen Dämpfungswiderstand (vgl. meine frühere Arbeit, Wied. Ann. Bd. 47, p. 299) vermindern, resp. beseitigen, wirken in gleicher Weise auf die hier beschriebene anomale Galvanometerablenkung. Hierzu gehört ausser den l. c. angegebenen Mitteln (Herstellung von aufgelockerten Electroden durch Electrolyse, *frisches* Amalgamiren), wie spätere Versuche zeigten, auch Temperaturerhöhung.

4. Wie zu erwarten, wechselte der Galvanometerausschlag im secundären Kreis *et. par.* sein Zeichen gleichzeitig mit Commutation des primären Stromes.

Die unter 2. mitgetheilte, die unter Umständen eintretende Umkehr der Ablenkung betreffende Beobachtung zeigt, dass je nach der Stellung der Contactfeder des Inductoriums der Oeffnungs- oder Schliessungsinductionsstrom überwiegt, d. h. den scheinbaren Widerstand der Zelle kleiner macht. Vielleicht tritt in solchen Fällen überhaupt keine vollständige Unterbrechung des primären Stromes ein, sondern es findet an den Contactstellen durch glühende, übergeführte Metalltheilchen dauernde Leitung statt mit nur veränderlicher Intensität; dann wäre das Ueberwiegen des inducirten Stromes bald in der einen, bald in der anderen Richtung jedenfalls am leichtesten erklärlich.

Bemerkenswerth ist, dass die Erscheinung mit aller Deutlichkeit sich nur in der Combination:  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung und Zn-Electroden zeigte, bei Cu-Electroden und  $\text{CuSO}_4$ -Lösung war sie zwar auch zu constatiren, aber bei weitem nicht in so ausgesprochenem Maasse. In anderen Fällen habe ich sie nicht beobachtet.

Zum Schlusse bemerke ich, dass ähnliche Beobachtungen, wie die hier mitgetheilten, schon von anderen Beobachtern mitgetheilt sind, und zwar gelegentlich electromedicinischer Untersuchungen. (Die betreffenden Arbeiten wurden mir erst später bekannt.) Gärtner<sup>1)</sup> beobachtete bei Einzelinductionsschlägen, die er durch den menschlichen Körper schickte, ein starkes Ueberwiegen des Oeffnungsinductionsstromes gegenüber dem Schliessungsinductionsstrom, am Galvanometer demgemäss einen bleibenden Ausschlag, wenn der Unterbrecher andauernd in Thätigkeit war. In einer unter Leitung des Dr. Dubois in Bern angefertigten medicinischen Dissertation bestätigte Stauffer<sup>2)</sup> die Angaben Gärtner's und fügte die weitere Beobachtung hinzu, dass das Einschalten des menschlichen Körpers nicht wesentlich sei, sondern dass auch schon beim alleinigen Einschalten von flüssigen Widerständen in den secundären Kreis unter Umständen jene Erscheinung eintrete. Als Ursache

1) Gärtner, Ueber d. el. Widerst. d. menschl. Körpers gegenüber Inductionsströmen. Wien. Med. Jahrbücher 1889.

2) Stauffer, Étude sur la quantité des courants d'induction employés en électrothérapie. Diss. inaug. Bern 1890.

sieht der letztgenannte Autor einen von der mehr oder weniger guten Benetzung herrührenden und bei verschiedenen Spannungen veränderlichen „Uebergangswiderstand“ an. Diese Ansicht ist wohl kaum aufrecht zu erhalten; vielmehr werden die Bedingungen für das Eintreten jener Erscheinung wesentlich physikalisch-chemischer Natur sein. Die bisherigen Beobachtungen scheinen mir aber noch nicht hinzureichen, um eine *bestimmte* Ansicht in dieser Beziehung aufstellen zu können.



13. *Reclamation, betreffend eine Veröffentlichung  
Hrn. Colot's; von Ulrich Dühring.*

Im März vorigen Jahres hat Hr. Edmond Colot in einem Artikel der „Compt. rend.“ (Bd. 114, p. 653), über welchen kürzlich in den Beiblättern (Bd. 17, p. 907, November 1893) referirt wurde, folgendes Gesetz als seine Entdeckung veröffentlicht:

„Zwischen den zu gleichem Druck gehörenden Temperaturen  $t$  und  $\vartheta$  der gesättigten Dämpfe zweier beliebiger Flüssigkeiten (correspondirenden oder isobaren Temperaturen) besteht eine Beziehung  $t = A\vartheta + B$ , in der  $A$  und  $B$  zwei Constanten sind, deren Werthe von der Natur der fraglichen Flüssigkeiten abhängen.“

Dieses Gesetz unterscheidet sich in nichts von dem vor 16 Jahren von mir aufgefundenen „Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen“, welches 1878 in der Schrift meines Vaters: „Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie (Leipzig, O. R. Reisland)“, sowie schon vorher durch zahlreiche, an Fachgelehrte und Akademien des In- und Auslandes versendete Prospective veröffentlicht wurde; auch habe ich es 1880 in diesen Annalen (Bd. 11, p. 163 fg.) sowie in den „Compt. rend.“ (Bd. 91, p. 980), anlässlich einer bereits damals nöthig gewordenen Wahrung meiner Priorität, eingehend dargestellt; später habe ich als Mitverfasser der zweiten Folge jener Schrift meines Vaters (Leipzig, 1886) aufs Neue auf das Dasein und den Werth meiner Entdeckung hingewiesen und deren Richtigkeit gegen Anfechtungen vertheidigt.

Nun weicht die Formulirung des Hrn. Colot von der seit so langer Zeit von mir veröffentlichten Gleichung für correspondirende Siede- oder Dampftemperaturen  $t' = r + qt$  einzig und allein dadurch ab, dass dieselben Grössen mit anderen Buchstaben bezeichnet sind. Diese Uebereinstimmung zweier Entdeckungsformulirungen selbst in Einzelheiten der mathematischen Fassung wird noch bemerkenswerther durch die Angabe des Hrn. Colot, dass er die Formulirung des Ge-

setzes bereits im März 1881 bei der Pariser Akademie versiegelt niedergelegt habe. Gerade vier Monate vor jenem Zeitpunkt hatte ich nämlich in den *Comptes rendus* eben dieser Akademie etwas über Inhalt und Bedeutung dieses Gesetzes dargelegt, indem ich meine Priorität gegenüber Hrn. Paul de Mondesir reclamirte, welcher in dem nämlichen Jahre in vier Memoiren (*Compt. rend.* Bd. 90, pp. 360, 528, 1158, 1423) das Gesetz als eigene neue Entdeckung aufgestellt und specialisirt hatte. Hiernach kann eine Priorität des Hrn. Colot, selbst auf Grund jener versiegelten Anmeldung, nicht einmal hinsichtlich der Wiedervorbringung von etwas bereits vollständig Veröffentlichtem in Frage kommen, da ich nicht nur das Gesetz nebst vielen Anwendungen und Folgerungen zuerst veröffentlicht habe, sondern überdies Hr. Colot noch einen Vorgänger in Hrn. Mondesir gehabt hat.

Neuendorf bei Potsdam, im November 1893.